

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia Instituut

Ove Korjus

**Kõrgtemperatuurse kütuseelemendi Ni-Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ}
anoodi kristallograafiline ning elektrokeemiline
in operando karakteriseerimine**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: vanemteadur Gunnar Nurk

Tartu 2016

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduse ülevaade	5
2.1 Tahkeoksiidne kütuseelement.....	5
2.1.1. TOKE elektrolüüt.....	6
2.1.2. TOKE katood	7
2.1.3. TOKE anood	8
2.2 TOKE avatud ahela potentsiaal	8
2.2.1 Polarisatsioon	9
2.3 Polarisatsiooni mõõtmine	11
2.4 Nikkel-metallkeraamiliste anoodide redoksstabiilsus	12
2.4.1 NiO redutseerumine	12
2.4.2 Kõrgtemperatuurne Ni oksüdeerumine	13
2.4.3 GDC redoksstabiilsus.....	13
2.4.4 <i>In operando</i> redoksstabiilsuse uurimine	14
2.5 Töös kasutatud uurimismeetodid.....	14
2.5.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)	14
2.5.2 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia	17
2.5.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia	17
3. Materjalid ja meetodika.....	19
3.1 Elementide valmistamine	19
3.1.1 Elektrolüüdi valmistamine.....	19
3.1.2 Elektroodide valmistamine	20
3.2 <i>In operando</i> EK-XRD mõõteraku valmistamine.....	20
3.3 Gaasisegude valmistamine	20
3.4 <i>In operando</i> elektrokeemiline ja XRD karakteriseerimine.....	21
3.5 SEM analüüs.....	21
4 Tulemused ja arutelu	21
4.1 NiO redutseerimine.....	21
4.2 Anoodne polarisatsioon	22
4.3 Polarisatsiooni mõju GDC struktuurile	24
4.4 Redokstsükli mõju Ni-GDC anoodi omadustele	25
5. Kokkuvõte	29
6. Tänuavaldused.....	30

7. Summary	31
Kasutatud kirjandus	32
LISAD	36
LISA 1 (paagutusprogrammid).....	36
LISA 2 (mõõterakk).....	37
LISA 3 (Polarisatsiooni mõju XRD-le ja impedantsile).....	37
LISA 4 (Redokstsükli mõju impedantsile)	40

1. Sissejuhatus

Inimeste arvukus maailmas kasvab ligikaudu 1,2 – 2% aastas, jõudes tõenäoliselt 2050. aastaks 12 miljardini. Samuti kasvab industrialiseerimis- ja elatustase vähemarenenud riikides, mistõttu eeldatakse peatset primaarenergia vajaduse 1,5 kordset kasvu [1]. Samal ajal vähenevad fossiilsete energiakandjate varud, millest tulenevalt suureneb vajadus uute jätkusuutlike energiatootmis- ja salvestusmeetodite järele. Efektivsemad meetodid võimaldavad ka vähendada reostust, mis tekib fossiilkütuste põletamise kõrvalproduktina [2]. Üks selline efektiivne energiamuundamise seade on tahkeoksiidne kütuseelement (TOKE).

Üks siiani enimkasutatavaid TOKE anoodikoostisi on nikli (Ni) ja ütriumstabiliseeritud tsirkooniumoksiidi (YSZ) või gadoliiniumdopeeritud tseeriumoksiidi (GDC) komposiit. Nimetatud anoodide valmistamisel kasutatakse NiO-d, mis tööolekus, redutseerivas keskkonnas redutseerub Ni-ks. Süsteemi häirete ja/või reostuse tulemusena võib tekkida pöördreaktsioon, mille käigus Ni oksüdeerub tagasi NiO-ks. Probleemiks võib olla kas õhu (hapniku) lekkimine anoodiruumi või häire kütuse pealevoolus. Samuti toimub tagasioksüdeerumine kommertsiaalsetes TOKE süsteemides, kui elementi töötemperatuurilt alla jahutades lõpetatakse kulude kokkuhoiuks kütuse pealevool. Selle tõttu võib kommertsiaalsetes TOKE süsteemides esineda tsükliline oksüdeerumine ja redutseerumine [3], tekitades elemendis mehhaanilisi pingeid, viies esialgu anoodi aga hiljem ka elektrolüüdi lagunemiseni. Mehaanilised pinged tekivad tingituna osakeste ruumala muutusest: nikliks redutseerumise käigus väheneb materjali (anoodi) tahke faasi ruumala 40% ning tagasioksüdeerudes suureneb 66% [4-5]. Samuti leiavad redokstingimuste muutmisel Ni-GDC anoodi korral GDC-s aset muutused – muutuvad kristallograafilised parameetrid ja elektronjuhtivus.

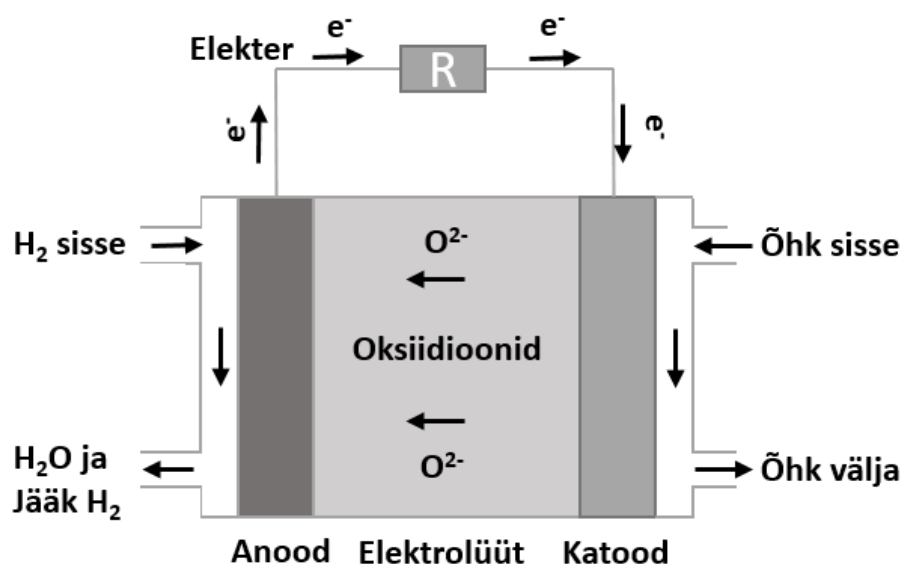
Antud töö eesmärgiks oli töötada välja meetod samaaegseks elektrokeemiliste (EK) ja kristallograafiliste omaduste monitoorimiseks ehk *in operando* TOKE EK-XRD mõõterakk ja testida selle toimimist. Süsteemi testimiseks uuriti Ni-GDC|ScCeSZ|GDC|LSC täiselemendil nii NiO \rightleftharpoons Ni redutseerumis- ja oksüdatsioonitsüklitel tekkivaid muutusi kui ka polarisatsiooni mõju GDC struktuurile. Arendatav meetod on oluline ka mitmete TOKE elektrodide karakteriseerimisel ja elektrokeemilise käitumise interpretatsioonil, sest faasilisi muutusi elektrodipotentsiaali funktsioonina kahtlustatakse mitmete elektrodide korral (näiteks $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{VO}_{3-\delta}$).

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Tahkeoksiidne kütuseelement

Kütuseelement (KE) on kõrge efektiivsusega energiamuundamise seade (võrreldes termomehaaniliste seadmetega), mis võimaldab kütuse elektrokeemilist oksüdeerimist elektri- ja soojusenergiaks. TOKE on kütuseelement, mis töötab kõrgel temperatuuril (500 – 1000 °C), võimaldab kasutada süsinikku sisaldavat kütust ning ei vaja töötamiseks väärismetallkatalüsaatoreid. TOKE elektriline efektiivsus on kuni 60%, jääksoojust kasutades aga kuni 85% [6-7].

TOKE koosneb kolmest põhikomponendist: katoodist, anoodist ja elektrolüüdist nende vahel. TOKE anoodis leiab aset reaktsioon kütuse ning elektrolüüdis olevate mobiilsete oksiidioonide vahel ($H_2 + O^{2-} \rightleftharpoons H_2O + 2e^-$). Aktiivtsentrid asuvad elektronjuhtiva nikli, oksiidioonjuhtiva elektrolüüdi ning gaasilise kütuse kolme faasi piirpinnal. Kütuse oksüdeerumise tulemusena väheneb anood|elektrolüüt piirpinnal mobiilsete oksiidioonide kontsentratsioon ning tekib oksiidioonide kontsentratsioonigradient, mis viib oksiidioonide liikumisele katoodilt anoodile. Elektroneutraalsuse säilimiseks oksiidi kristallvõres toimub katoodi, elektrolüüdi ning õhu kolme faasi piirpinnal hapniku redutseerumise reaktsioon: $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$. Kui katood ja anood on omavahel elektrilises kontaktis läbi välise koormuse, siis tekib töötemperatuuril elemendis pidev oksiidioonide voog katoodilt anoodile seni, kuni katoodile juhitakse õhku ning anoodile kütust [7].

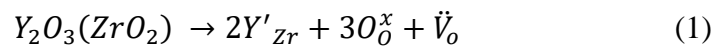


Joonis 1. TOKE tööpõhimõtte skeem [8].

2.1.1. TOKE elektrolüüt

TOKE elektrolüüt peab töötemperatuuril olema keemiliselt stabiilne nii oksüdeerivas (katoodiruum) kui ka redutseerivas keskkonnas (anoodiruum), heaioonjuhtivusega, aga elektrone mittejuhtiv. Samuti peaks elektrolüüt olema võimalikult õhuke, et TOKE oomiline takistus oleks minimaalne. Elektrolüüt peab olema ka tihe ja defektivaba, et anoodi- ja katoodiruumi gaasid omavahel ei seguneks [9].

Levinuim TOKE elektrolüüt on dopeeritud/stabiliseeritud ZrO_2 , millest enim kasutatakse YSZ-i. Puhas ZrO_2 on toatemperatuuril monokliinse, 1170 °C - 2370 °C juures tetragonaalse ning kõrgematel temperatuuridel kuubilise (fluoriidi) kristallvõrestruktuuriga. Kuubilise võre stabiliseerimine terves temperatuurivahemikus on ka üks ZrO_2 keemilise modifitseerimise põhjuseid. Modifitseerides asendatakse ZrO_2 kristallvõres osad Zr^{4+} ioonid mõne muu sobiva katiooniga, nagu näiteks Y^{3+} -ga. Sellist keemilist modifitseerimist nimetatakse dopeerimiseks. Dopeerimisel võib veel mitmeid põhjused olla, näiteks soov parandada oksiidioonjuhtivust. Puhta ZrO_2 oksiidioonjuhtivus on madal, sest kristallstruktuuris on vähe oksiidioonvakantse. Vakantside kontsentratsiooni saab tõsta dopeerides ZrO_2 kristallvõret mõne madalama laenguga katiooniga nagu seda on Y^{3+} . Võre neutraalsuse säilitamiseks peab vähenema ka negatiivne laeng ning see ongi oksiidioonvakantside tekkimise põhjus [10]. Oksiidioonvakantside tekkimise mehhanism Y_2O_3 -ga dopeerimisel on kasutades Kröger-Vinki märgisüsteemi kirjeldatav järgnevalt [11]:



Y'_{Zr} – ZrO_2 kristallvõres Zr-it asendav Y^{3+} ioon, summarse laenguga -1.

$V^{\ddot{}}_O$ - Oksiidiooni vakants, summarse laenguga +2.

O_O^x – Kristallivõres olev oksiidioon, millel on summaarne laeng 0.

Toodud võrrandist on näha, et iga lisatud kahe Y^{3+} iooni kohta tekib üks oksiidioonvakants. Vastavalt reaktsioonivõrrandile ja lähtudes laengutasakaalu printsiibist on tekkivate vakantside kontsentratsioon lineaarselt seotud dopandi kontsentratsiooniga $2[Y'_{Zr}] = [V^{\ddot{}}_O]$.

Madalamatel temperatuuridel (600-800 °C) on YSZ juhtivus madal ning sellisel juhul kasutatakse elektrolüüdina GDC-d, mis on parema juhtivusega. GDC-l on ka omad puudused, nagu näiteks redutseerivas keskkonnas tekkiv elektronjuhtivus, mis põhjustab osalist TOKE lühistumist [9].

Madalamatel temperatuuridel (600-800 °C) on hea juhtivusega ka Sc_2O_3 -ga dopeeritud ZrO_2 (ScSZ), millel sõltuvalt skandiumiga dopeerimise ulatusest on erinevad omadused. 8mol% ulatuses Sc_2O_3 -ga dopeeritud membraanil esineb ajaline degradatsioon. 1000 °C juures tehtud ajalise stabiilsuse katsest selgus, et elektrolüüdi juhtivus langeb 1000 tunniga 30 S/cm-lt 12 S/cm-le. Kui ZrO_2 on dopeeritud 11% (mol) ulatuses Sc_2O_3 -ga, siis sellist ajalist degradeerumist membraanis ei esine, kuid esineb faasiüleminek romboedriliselt kristallvõrelt kuubilisele kristallvõrele umbes 600 °C juures. Kuubilist faasi stabiliseerib membraanis väike CeO_2 ja Al_2O_3 lisand [12].

2.1.2. TOKE katood

TOKE katood peab olema hea elektron- ja ioonjuhtivusega ning katalüüsima hapniku redutseerumist oksiidioonideks. Lisaks peab selle termiline paisumiskoeffitsient sobima elektrolüüdiga, et ei toimuks delamineerumist termiliste tsüklite käigus. Algselt kasutati TOKE katoodina plaatina, mis on kommertsiaalsete rakenduste jaoks liiga kallis ning seetõttu katsetas Tedmon kolleegidega 1969. a LaCoO_3 -l põhinevaid katoodmaterjale. Algsed tulemused olid paljulubavad, kuid kõrgel temperatuuril sooritatud pikaajalised testid näitasid LaCoO_3 -e sisaldavate TOKE-de kiiret ajalist degradeerumist [13]. Degradatsiooni põhjuseks on LaCoO_3 reageerimine YSZ-ga kõrgel temperatuuril ja mittejuhtiva SrZrO_3 faasi teke. Ulatuslike reaktsioonide vältimiseks kasutatakse tavapäraselt kontaktis YSZ elektrolüüdiga hoopis $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ katoode, mille puhul Sr on vähem mobiilne ja ei anna soovimatut SrZrO_3 faasi [14].

CeO_2 -l põhinevate elektrolüütide korral ja kasutades tseeriumoksiidil põhinevat keemilist barjäärkihti saab kasutada ka kõrge aktiivsusega $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) ja $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) katoode ja soovimatut SrZrO_3 faasi ei teki [15]. Lisaks eelmainitud kolmele katoodikoostisele on uuritud ka mitmeid teisi keemilis koostisi, nagu näiteks $\text{SrFe}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrSc}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,04}\text{Zn}_{0,16}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, kuid laiemat kasutust pole need siiani leidnud [16–19].

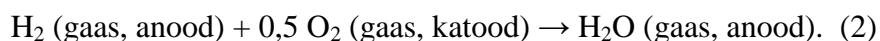
2.1.3. TOKE anood

Anood, sarnaselt katoodile, peab olema hea elektron- ja ioonjuht ning kütuse oksüdeerimisel katalüütiliselt aktiivne. Tuntakse kahte põhilist tüüpi anoodimaterjale – metall-keraamilisi komposiite (Ni-GDC, Ni-YSZ) ja segajuhtmaterjale ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) [20-21]. Esimeste puhul leiab elektrokeemiline reaktsioon aset metallkatalüsaatori ja elektrolüüdi ning gaasifaasi piirpinnal, segajuhtide puhul aga aktiivtsentrites üle kogu materjali pinna. Vaatamata täiskeraamiliste elektroodide mitmetele eelistele võrreldes nikkel-metallkeraamiliste elektroodidega (parem väävlitaluvus, väiksem süsiniku sadenemine, parem redokstalus) on praegused kommertsiaalselt saadaolevad lahendused siiski nikkel-metallkeraamiliste elektroodidel põhinevad [9].

Nikkel-metallkeraamiline anoodimaterjal on populaarne tänu oma heale juhtivusele, katalüütilistele omadustele ning võrdlemisi madalale hinnale. Siiski pole tegemist täiusliku anoodimaterjaliga ning esinevad ka mõned probleemid. Nikli osakeste paakumine väikestest osakestest suuremateks tükkideks isegi segus keraamilise maatriksiga vähendab kolme faasi piirpinna pikkust oluliselt [22]. Süsiniku sadenemine niklil, kui kasutada kütusena veega segatud süsivesinikke väljaspool temperatuurivahemikku 500 – 700 °C [23]. Nikli mürgitumine näiteks väävliga, kasutades kütusena puhastamata maagaasi [24]. Elektroodi ruumalalised muutused anoodi tsüklilise redutseerumise/oksüdeerumise (NiO redutseerumine Ni-ks ja tagasioksüdeerumine NiO-ks) käigus [25].

2.2 TOKE avatud ahela potentsiaal

Kütusena vesinikku kasutades toimub TOKE-s summarne reaktsioon:



Avatud ahela tingimustes on süsteem tasakaalus ning katoodi ja anoodi vahel püstitub Nernsti potentsiaal, mis tuleneb reaktsiooni vabaenergiamuudust (ΔG):

$$\Delta G = -nFE = -2FE, \quad (3)$$

kus n on reaktsioonist osa võtvate elektronide arv, F on Faraday arv ja E on Nernsti potentsiaal (antud kontekstis avatud ahela potentsiaal), mida saab väljendada anoodi- ja katoodiruumi gaaside osarõhkude kaudu:

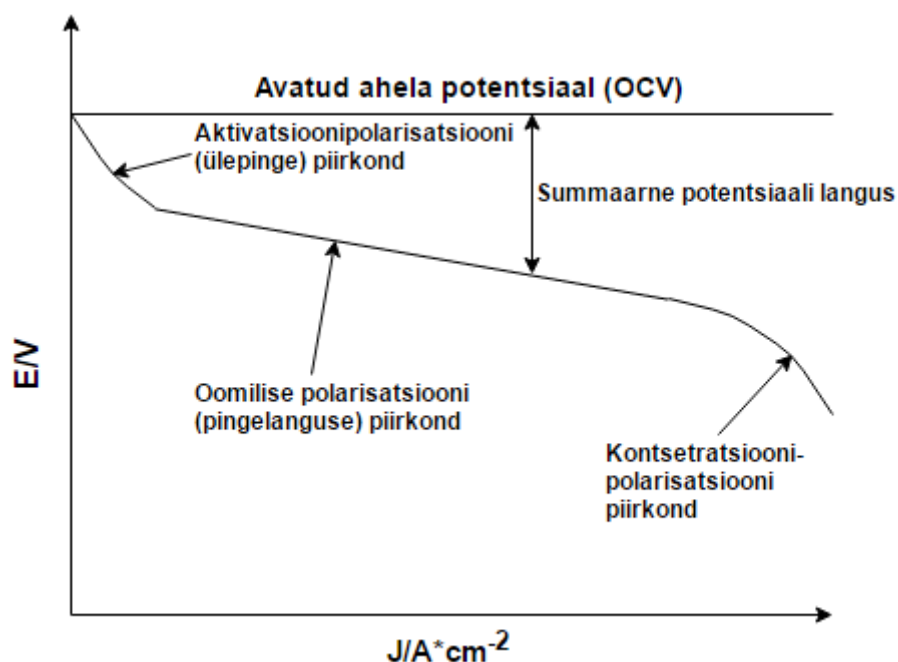
$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^a}{p_{\text{H}_2}^a p_{\text{O}_2}^c \frac{1}{2}} \right) = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}^c p_{\text{H}_2}^a{}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^a} \right), \quad (4)$$

kus $p_{\text{O}_2}^c$ on hapniku osarõhk katoodiruumi gaasiseigus, $p_{\text{H}_2}^a$ ja $p_{\text{H}_2\text{O}}^a$ on vesiniku ning vee osarõhk anoodiruumi gaasiseigus. R on universaalne gaasikonstant ning T on absoluutne temperatuur.

Nernsti potentsiaal püstitub siis, kui kütuse ning hapniku kontsentratsioonid on konstantsed ka elektroodi lähedases alas ning ei esine kontsentratsioonigradiendi. Kui mainitud tingimused täidetud ei ole, siis tuleb Nernsti potentsiaali käsitleda voolutiheduse funktsioonina [9].

2.2.1 Polariseerimine

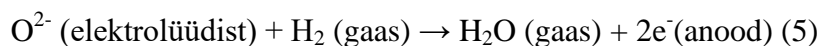
Polariseerimiskõver näitab rakupotentsiaali sõltuvust raku läbivast voolust. Kütuseelemendi (KE) kontekstis tähendab polariseerimine, et rakupotentsiaal on väiksem kui avatud ahela potentsiaal. Polariseerimine liigitub kolmeks: oomiliseks (pingelangus), kontsentratsiooniliseks ning aktivatsiooniliseks (ülepinge).



Joonis 2. Polariseerimiskõver, millelt on näha, et madalatel voolutihedustel on suurimaks rakupotentsiaali languse põhjustajaks ülepinge ning suurtel voolutihedustel kontsentratsioonipolariseerimine.

2.2.1.1 Aktivatsioonipolariseerimine

Aktivatsioonipolariseerimine ehk ülepinge on tingitud aeglasest elektrokeemilisest reaktsioonist elektrood-elektrolüüt piirpinnal. Protsessi kompleksuse tingivad mitmed elektroni ülekandele eelnevad protsessid, mida saab summaarselt väljendada:



Etappidena kirjutatuna on üks võimalik reaktsioonitee:

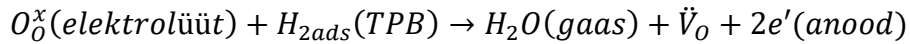
- 1) H₂ adsorptsioon GDC või Ni pinnale (Ni-GDC anoodi korral)



- 2) Adsorbeerunud vesiniku pinddifusioon kolme faasi piirpinnale (TPB):



- 3) Elektrokeemiline reaktsioon kasutades Kröger-Vinki tähistusi



H_{2ads} – adsorbeerunud vesiniku molekul

V̇_O – oksiidiooni vakants, summarse laenguga +2.

O_O^x – kristallivõres olev oksiidioon, mille efektiivne laeng on 0.

Anoodne ülepinge sõltub materjali keemilistest omadustest, mikrostruktuurist, temperatuurist, voolutihedusest ning gaasikeskkonnast. Analoogselt on aktivatsioonipolarisatsioon ka katoodreaktsioonidel [9].

2.2.1.2 Oomiline polarisatsioon (pingelangus)

See on polarisatsioon, mis on kirjeldatav Ohmi seadusega. Oksiidioonide transporti läbi elektrolüüdi piirab iooniline takistus. Elektronide liikumist elektroodides elektroonne takistus. Oomiline pingelangus on esitatav:

$$\eta_{ohm} = (\rho_e I_e + \rho_c I_c + \rho_a I_a + R_{kontakt})i \quad (5)$$

Kus ρ_e, ρ_a ja ρ_c on vastavalt elektrolüüdi, anoodi ja katoodi takistused ja R_{kontakt} on võimalikele ühendustele/kontaktidele vastav takistus. Oomilist pingelangu saab modelleerida vahelduvvoolu ahelaga, kuhu on ühendatud lihtsalt üks takisti ilma paralleelse mahtuvusliku elemendita [9].

2.2.1.3 Kontsentratsioonipolarisatsioon

TOKE-s reageerivad ühendid on gaasid: anoodil H₂ ja katoodil O₂. Kütuseelemendi toimimiseks peavad reageerivad ühendid jõudma elektroodile. Elektroodi mikrostruktuuris, kus on pisikesed poorid, võib gaasil esineda pind- või Knudseni difusiooni ning sorptsiooni. Difusiooniline takistus, mis tekib gaasi liikumisel anoodile/katoodile vastaval voolutiheduse väärtusel, toob kaasa lähteaine kontsentratsiooni languse aktiivtsentri lähedal ja elemendi pingelangu. Seda polarisatsiooni nimetatakse kontsentratsioonipolarisatsiooniks.

Matemaatiliselt on difusioonilistest raskustest tingitud takistus kirjeldatav Warburgi elemendiga [9].

$$Z_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} + \frac{A_w}{j\sqrt{\omega}}, \quad (6)$$

Kus ω on ringsagedus, j on imaginaararv ning A_w on Warburgi konstant [26]

2.3 Polariseerimise mõõtmine

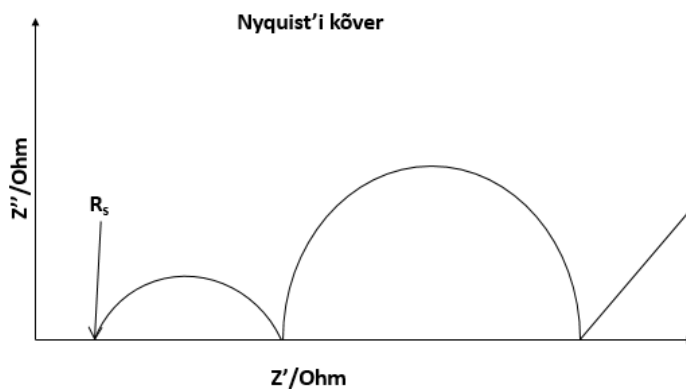
Katoodi või anoodi uurimiseks tuleb summaarne ülepinge jagada erinevateks komponentideks: oomiliseks pingelanguks, katoodseks ülepingsiks ning anoodseks ülepingsiks. Selleks kasutatakse võrdluselektroodi. TOKE süsteemides on adekvaatne 3-elektroodsete süsteemide rakendamine küllalt komplitseeritud geomeetriliste limitatsioonide ja elektrolüüdi küllalt suurte takistuste tõttu.

Ülepinge arvutamiseks tuleb leida erinevatele vooluväärtustele vastavaid järjestiktakistuse väärtused polarisatsioonikõveralt valitud punktidele.

$$\eta_{tööel.}^{kor.} = \eta_{3-elekt.}^{mõõdetud} - iR_{s,3-elekt.}^i, \quad (7)$$

Kus $\eta_{tööel.}^{kor.}$ on arvatud tööelektroodi ülepinge $\eta_{3-elekt.}^{mõõdetud}$ on 3-elektroodses süsteemis mõõdetud ülepinge ning $iR_{s,3-elekt.}^i$ on oomiline pingelang, mis on määratud erinevatele vooludele vastavate Nyquisti kõverate järjestiktakistustest [27].

Järjestiktakistust (R_s) saab määrata Nyquisti kõvera kõrgsagedusliku poolkaare ristumispunktist reaalteljega.

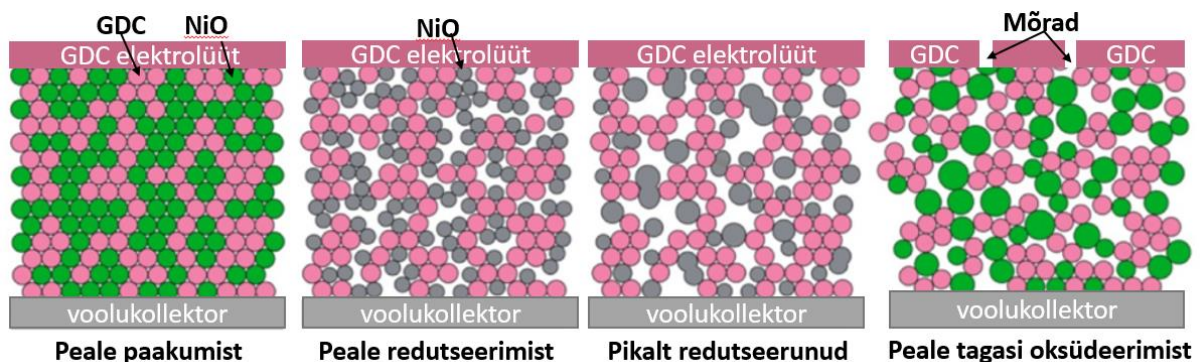


Joonis 3. TOKE täiselemendi Nyquist'i kõver.

2.4 Nikkel-metallkeraamiliste anoodide redoksstabiilsus

Redoksstabiilsus on omadus, mis iseloomustab TOKE elektroodi keemilist stabiilsust/ebastabiilsust erinevates gaasikeskkondades (hapniku osarõhkudel) ja erinevatel temperatuuridel ning elektroodipotentsiaalidel. Ni – NiO üleminek sõltuvusena temperatuurist ja hapniku osarõhust on kirjeldatud Ellinghami diagrammiga ja hapniku osarõhu ja elektroodipotentsiaali seos on kirjeldatud Nernsti võrrandiga. Siiski on poorsetes elektroodides tööolukorras toimuv oluliselt keerulisem ja vajab täiendavat karakteriseerimist ja analüüsi.

Tihti peale kaasneb redoksmuutustega ka ruumalaline efekt mis võib kihilised elektrood/elektrolüüt süsteemid lõhkuda. Esmakordselt märgati seda efekti anoodkandvatel süsteemidel [28]. NiO redutseerudes väheneb NiO kristallvõre ruumala 40%, mis tekitab elektrolüüt-anood piirpinnal pingeid [5]. Reoksideerudes suureneb kristallvõre ruumala 66%. Eriti ohtlikud on korduvad redokstsüklid. Korduvate oksüdeerimis-/redutseerumistsüklite käigus tekkivate mehaaniliste pingete tõttu tekivad nii anoodis kui ka elektrolüüdis mõrad, mis viivad kütuselemendi elektrokeemiliste parameetrite halvenemiseni [4].



Joonis 4. Niklit sisaldav anood koos elektrolüüdiga enne NiO redutseerumist, kohe peale redutseerumist, pikalt redutseerivas keskkonnas olnud ning reoksideeritult [4].

2.4.1 NiO redutseerumine

NiO redutseerumisel H_2 keskkonnas eraldub vesi vastavalt reaktsioonile: $NiO + H_2 \rightleftharpoons Ni + H_2O$. Reaktsioon on temperatuuriga aktiveeruv ning allub Arrheniuse võrrandile:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (8)$$

kus k on reaktsiooni kiiruskonstant, k_0 on eksponendieelne konstant, E_a on aktivatsioonienergia, R on ideaalgaasikonstant ja T on temperatuur.

Redutseerumiskiirus NiO-st nikliks 600 °C juures on 0,5 mm-se suurusega osakesel umbes 30 minutit (32% H₂ ja N₂ keskkonnas). Üldiselt on reaktsioon seda kiirem, mida kõrgem on temperatuur. Samas sellest esineb kõrgetel temperatuuridel hälbeid, sest NiO-st tekkiv poorne nikkel hakkab paakuma, takistades vesiniku ligipääsu terakese keskel olevale NiO-le [29]. Richardson kollegidega täheldas reaktsiooni suuremat aktivatsioonienergiat, kui gaasisegus oli ka vett. Seda põhjendati vee molekulide adsorbeerumisega NiO pinnale, mis takistab redutseerumist nikliks. Temperatuuri tõstmisel vee mõju vähenes [30].

Reaalses KE-süsteemis töötava anoodi (NiO-YSZ) redutseerumiskiiruse erinevus võrreldes lihtsalt NiO redutseerumisega on ebaselge ning tulemused vastuolulised. Termogravimeetria (TGA) uuringutega on näidatud, et võrreldes puhta NiO-ga on NiO-YSZ anoodi puhul vaja kõrgemat redutseerimistemperatuuri, mis tähendab, et samadel tingimustel nii anoodi kui ka puhast NiO redutseerides on protsessile iseloomulik kiiruskonstant väiksem komposiitanoodi puhul [32]. Teisalt on *in situ* läbiviikuga elektronmikroskoopiaga (TEM) näidatud, et NiO redutseerumine hakkab toimuma NiO-YSZ piirpinnalt. Sellest järeldub, et YSZ soodustab NiO redutseerumist. Vastuolulised tulemused võivad olla tingitud gaasisegu erinevatest vesinikukontsentratsioonidest (TEM-i korral kasutati madalamat vesiniku kontsentratsiooni kui TGA korral) [33].

2.4.2 Kõrgtemperatuurine Ni oksüdeerumine

Võrreldes metallilise nikliga on komposiitanoodis (elektrolüüdi ning Ni segu) oleva nikli oksüdatsiooni summaarne aktivatsioonibarjäär suurem ehk anood oksüdeerub aeglasemalt [32].

Korduvate redutseerumis-/oksüdeerumistsüklite tulemusena väheneb uuesti redutseerumise/oksüdeerumise aktivatsioonienergia. See tähendab, et nikli reoksüdeerumisel NiO-ks kulub protsessi aktiveerimiseks väiksem hulk energiat. Reaktsiooni kiirenemise tingib suurte NiO osakestelagunemine redutseerumise käigus, ja väiksemate nikli osakeste migreerumise üle anoodi, muutes need hapnikule kergemini ligipääsetavaks [34].

2.4.3 GDC redoksstabiilsus

CeO₂ põhinevatel elektrolüütidel on puhasioonjuhtivus ainult kõrge hapniku osarõhku juures. Madala hapniku sisaldusega keskkonnades, nagu anoodiruumis, redutseerub CeO₂ põhinev materjal osaliselt ning sellel tekib elektroonne juhtivus. Selliste elementide korral liigub vool isegi avatud ahela potentsiaalil läbi süsteem, mille tõttu süsteemi summaarne avatud ahela potentsiaal langeb. Seepärast on soovitatav kasutada CeO₂ põhinevaid materjale

temperatuuridel alla 550 °C või teha anoodi ning CeO₂ vahele elektrone mittejuhtiv kaitsekiht [9].

GDC-s olev Ce⁴⁺ võib redutseeruda anoodi atmosfääris Ce³⁺-ks, mille käigus Ce katiooni raadius kasvab ~ 17,2% ning selle tulemusena võre paisub. Selle võre relakseerumisel tekib uus kaugkorrapärane struktuur, milles on oksiidioonide vakantsid ühtlaselt ära jaotunud. Samuti esineb Ni difusioon GDC võresse, mis toob esile veel suurema võre paisumise, sest Ce⁴⁺ ja Ni iooniline raadius erineb ~ 43 %. Samas võib ka Ni asendada Ce³⁺, mis tooks kaasa palju väiksema võre paisumise, sest nende ionraadiuste erinevus on ~22 %. Ce³⁺ katioonide osakaalu GDC piirpinnal on hinnatud elektronide energiakao spektroskoopiaga (ingl. k. *electron energy loss spectroscopy*) ning selle analüüsi hinnangul on faasidevahelisel piirpinnal GDC-s tseeriumi dominantne vorm Ce³⁺ [34].

2.4.4 *In operando* redoksstabiilsuse uurimine

In situ katseid teostatakse mitmel põhjusel. Mõnel juhul on uuritava süsteemi (näiteks kütuseelemendi) töötingimused väga erinevad standardtingimustest kus tüüpiliselt mõõtmisi läbi viiakse (toatemperatuur ja normaalrõhk) ning protsesside (redoksstabiilsus) detailsemaks kirjeldamiseks on katsed vaja läbi viia samadel tingimustel kus süsteem töötab.

In situ XRD katsetes on karakteriseeritud TOKE katoode [35] ja anoodide redutseerumis/oksüdeerumis tsükleid [5]. *In operando* katseid pole varasemates töödes veel teostatud, aga neid oleks vaja, et mõista reaalset töötavates TOKE süsteemides toimuvaid protsesse.

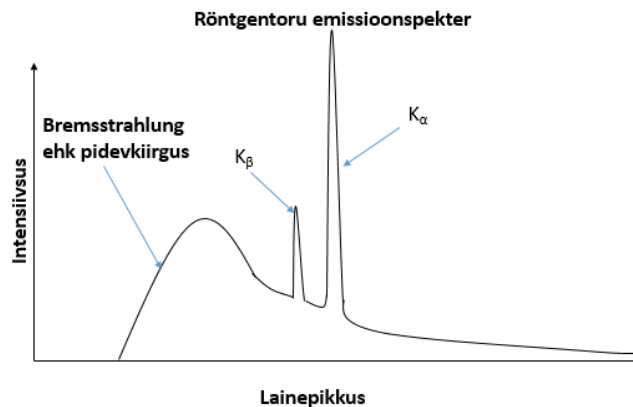
2.5 Töös kasutatud uurimismeetodid

2.5.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Röntgendifraktsioonanalüüs on analüütiline meetod aine kristallstruktuuri analüüsiks. Röntgenkiirgus hajub elektronidelt. Kui kiiritada materjali röntgenkiirgusega, siis aatomite elektronpilved hajutavad kiirgust erinevates suundades. Kui röntgenkiirguse lainepikkus on samas suurusjärgus aatomtasandite vahelise kaugusega, siis võib toimuda hajutatud röntgenkiirte vahel konstruktiivne interferents, millest tekivad difraktogrammide intensiivsuse maksimumid. Sellest tulenevalt on tavaliselt XRD-s kasutatav röntgenkiirguse lainepikkus samas vahemikus aatomtasandite vahelise kaugusega (0,6 - 1,9Å).

Tavalistel laboratoorsetel röntgendifraktomeetritel kasutatakse röntgenkiirguse allikana röntgentoru. Selles pommitatakse metall-sihtmärki elektronidega, mis löövad

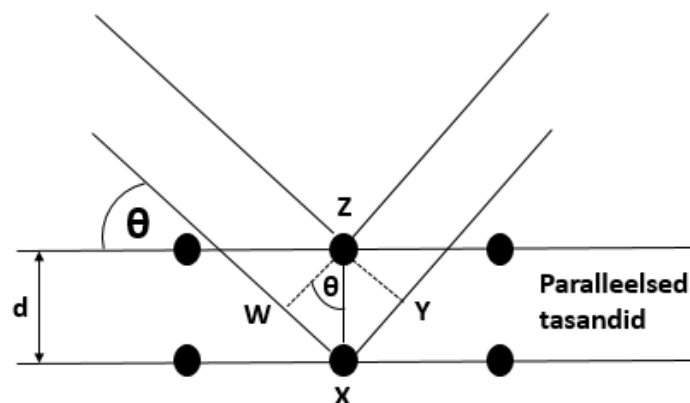
metallist välja sisekihi elektrone. Tekkinud vakantsid täidetakse väliskihi elektronide poolt. Väliskihi ning sisekihi elektroni energiatasemete vahe kiiratakse täpselt sama energiaga röntgenkvandina. Sellist kiirgust nimetatakse karakterseks kiirguseks. Lisaks karaktersele tekib metallis ka pidev kiirgus, mis on röntgentoru emissioonspektris fooniks. Elektronide hajumisel metalli aatomi tuumadelt tekib pidurduskiirgus (saksa. k. *bremsstrahlung*). Elektronide kineetiline energia väheneb pidurdudes. Vastavalt termodünaamika I seadusele peab see energia muunduma teiseks energialiigiks: seetõttu tekibki selle protsessi käigus röntgenkiirgus. Tavaliselt kasutatakse K_{α} karakterset kiirgust ja muu filtreeritakse välja. K_{β} ning pidurduskiirguse saab filtreerida kilega, mis koosneb metall-sihtmärgist ühe võrra madalama aatomnumbriga metallist [37].



Joonis 5. Röntgentoru emissioonspekter.

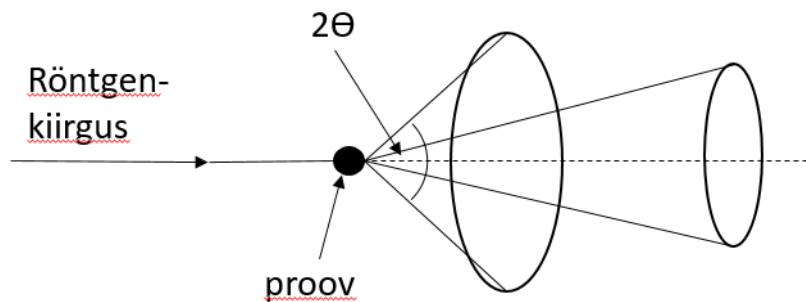
Konstruktivne interferents saab tekkida kahe röntgenkiirguse laine vahel ainult siis, kui need lained on samas faasis. Samas faasis saavad olla joonisel toodud röntgenkiired ainult siis, kui distant $WX + WY$ on võrdne $n \cdot \lambda$ -ga. Siit tulebki Bragg'i valem:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (9)$$



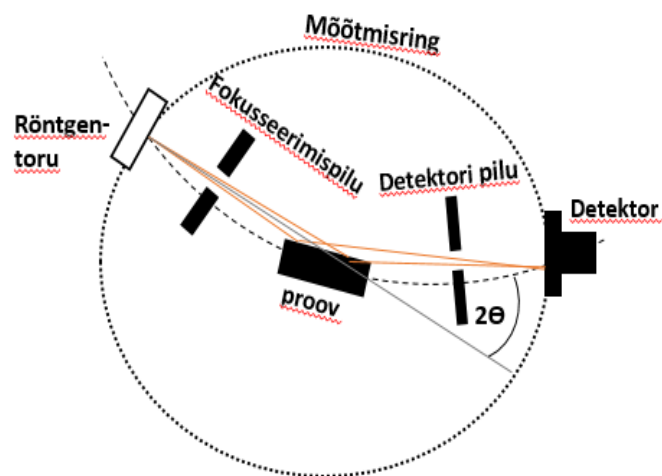
Joonis 6. Röntgenkiirguse peegeldumine paralleelsetelt tasanditelt. D on aatomtasandite vaheline kaugus ning Θ on röntgenkiirguse langemisnurk.

Pulbriline proov koosneb väga paljudest erineva orientatsiooniga kristallidest. Polükristalse aine kõik aatomtasandid, mille puhul Braggi võrrandi tingimus on täidetud, peegeldavad röntgenkiirgust. Iga selline kristallitasand võtab osa difraktsioonikoonuse tekitamisest nagu näidatud alloleval joonisel [37-38]:



Joonis 7. Polükristalse aine tekitatavad difraktsioonikoonused.

Allpool on toodud skeem röntgendifraktomeetrist. Röntgentorus genereeritud röntgenkiired langevad proovile läbi fokuseerivate pilude. Proovilt hajub kiirgus igas suunas, aga maksimumid tekivad detektori suhtes kindlates suundades ning detektoriga ümber proovi ringikujuliselt skännerides, võimaldab detektor erinevate difraktsioonikoonuste maksimume määrata [37].



Joonis 8. Röntgendifraktomeetri põhimõtteskeem.

2.5.2 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS) võimaldab detailselt karakteriseerida elektroodil ning piirpindadel toimuvaid protsesse. EIS-i andmetest saab informatsiooni nii elektrokeemiliste kui ka füüsikaliste protsesside toimumise kohta.

Elektrokeemilises impedantsspektroskoopias (EIS) rakendatakse alalispingele (U_0) väikse amplituudiga vahelduvpinge (U_t) ning jälgitakse elemendis tekkivat vahelduvvoolu ($I(t)$) muutust ajas. Süsteemi läbiv pinge on avaldatav:

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) \quad (10),$$

Kus ω on nurksagedus ning $\omega = 2\pi f$, f on vahelduvpinge sagedus ja t on aeg. Kui rakendatud pinge on sinusoidaalne, siis on ka rakus tekkiv vool sinusoidaalne,

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (11),$$

Kus I_0 on vahelduvvoolu amplituudväärtus, φ on faasinurk vahelduvvoolu ja vahelduvpinge vahel. Impedants, $Z(t)$, on avaldatav:

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)} \quad (12),$$

Mõõtes faasinurka ja tekkiva voolu amplituud väärtust erinevate vahelduvpinge sagedustel avaldatakse tavaliselt summaarne impedantsi vektor imaginaar ($Z''(\omega)$) ning reaali ($Z'(\omega)$) osa kaudu:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (13),$$

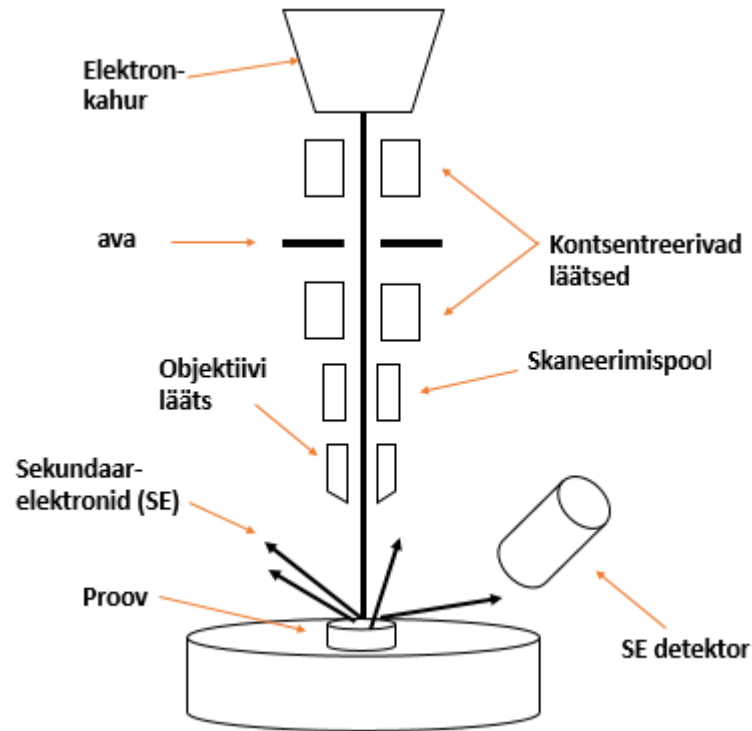
Kus $i = \sqrt{-1}$.

Graafikut, mille imaginaarteljel on $-Z''$ ja reaalteljel Z' , nimetatakse Nyquisti kõveraks (vaata joonis 3)

2.5.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia on meetod uuritava objekti pinnamorfoloogia täpseks kirjeldamiseks. Elektrone genereeritakse ja kiirendatakse kõrge pingega ning fokuseeritakse kontsentreerivate läätsedega (ingl. k. *condenser lens*). Peale esmast fokuseerimist eemaldatakse laiali hajuvad elektronid ning fokuseeritud elektrone elektriväljaga suunates juhatakse need proovile. Elektronid interakteeruvad uuritava pinna lähedaste kihtide aatomitega, tekitades erinevaid osakesi ja kiirgust. Peamiselt uuritakse tagasipõrkunud

elektronide (BSE) (ingl. k. *back-scattered electron*), mitte-elastselt hajumisest pärinevate sekundaarelektronide ning röntgenkiirguse poolt tekitatud signaale. SEM-i pilt proovi pinnast tekib madala energiaga sekundaarelektronide (SE) detekteerimisel. Kuna sekundaarelektronide energia on primaarkiirest pärit elektronide energiast oluliselt madalam, siis võimendatakse signaali fotokordistiga [38].



Joonis 9. Skaneeriva elektronmikroskoobi skeem.

Kõrgema aatomnumbriga elementidelt peegelduvad elektronid intensiivsemalt ja tänu sellele efektile näeb tagasipeegeldunud elektronide SEM pildis aatomkontrasti. Veel saab SEM-i abil infot proovi elementkoostise kohta tänu proovis tekkivale karaktersele röntgenkiirgusele. Tagasipeegelduvate elektronide režiimis tekivad karakterne röntgenkiirgus võimaldab kaardistada proovi elementkoostist.

SEM-ga mõõtmiseks ei tohi proovid sisaldada lenduvaid komponente ning laguneda vaakumi toimetel ja peavad olema elektrone juhtivad. Kui proov pole elektrone juhtiv, tuleb see katta juhtiva Pt-, Au- või grafiitkihiga.

SEM-i lahutusvõime sõltub elektronikiire läbimõõdust ning läätsede süsteemist. Mida suurem on kontsentreerivates läätsedes vool, seda väiksemaks fokuseeritakse elektronkiir ning seda parem on lahutus. Samas tehakse fokuseerimine elektronide arvu arvelt, mis seab

fokuseerimisele alumise piiri. Kõrglahutusega SEM-iga saadav resolutsioon on 0,5 – 20 nm [38].

3. Materjalid ja meetodika

3.1 Elementide valmistamine

3.1.1 Elektrolüüdi valmistamine

Algselt plaaniti elektrolüüdina kasutada GDC-d, kuid elektrokeemilistest eelkatsetest selgus, et elemendi avatud ahela potentsiaal on tunduvalt madalam kui peaks. Eeldati, et põhjuseks on GDC osaline redutseerumine ning selle protsessi käigus elektronjuhtivuse tekkimine.

Järgmisena valmistati elektrolüüt täiesti elektrone mittejuhtivast materjalist. Selleks valiti $\text{Sc}_{0,10}\text{Ce}_{0,01}\text{Zr}_{0,89}\text{O}_{2-\delta}$ (ScCeSZ) elektrolüüt, mis valmistati lintvalu meetodil. Esmalt tehti elektrolüüdi pasta, mis kanti lintvalu meetodil metallplaadile liimitud FEP (BYTAC TYPE VF-81 – fluoreeritud etüleenpropüleen polümeer) kilele, millelt edasi materjal kuivanult delamineerub. Saadud õhukesed kiled kuivatati ning delamineeriti. Seejärel lamineeriti 3 erineva tõmbesuunaga kilet isostaatilise pressiga 40 MPa-ga 70 °C juures kokku. Lamineeritud kiledest lõigati 2,4 cm läbimõõduga kettad. Sellele järgnes termiline töötlemine muhvelahjus (Carbolite, HTF 1700) 1400 °C juures (lisa 1). Pärast paagutamist oli elektrolüütmembraani paksus 220 µm.

Katoodi poolele lisati siiditrükiga ka õhuke poorne $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ pasta (ESL) kiht ning paagutati 1300 °C juures (lisa 1).

3.1.1.1 Elektrolüüdi pasta valmistamine

Elektrolüüdi pasta valmistamise algpulbriks oli $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{CeO}_2)_{0,01}(\text{ZrO}_2)_{0,89}$ eripinnaga 10.8 m²/g (Fuel cell materials). Pulbrile lisaks kasutati pasta koostises dispersandina kalaõli (MFO, Sigma-Aldrich); sideainena Butvar-B98 (Sigma-Aldrich); plastifikaatoritena polüetüleenglükooli (Sigma-Aldrich) ja bensüülbutüülftalaati (Merck); lahustitena veevaba etanooli (Merck) ja ksüleeni erinevate isomeeride segu (*Xylenes*, Sigma-Aldrich).

Esimeses etapis segati omavahel algpulber, dispersant ja lahustid. Teises etapis lisati sideaine ning kolmandas plastifikaatorid, polüetüleenglükool ja bensüülbutüülftalaat. Igale

eelpool mainitud etapile järgnes 24h homogeniseerist rullveskil. Viimase etapi käigus eemaldati rullveskis kasutatud kuulikesed ning asetati pasta rullveskile aeglasel pöörlemiskiirusel kaheks päevaks deaereerima, millele järgnes saadud pastast kilede tõmbamine lintvalu masinaga (AFA I *Automatic Thick Film Coater*, MTI Corporation). Tõmbamiskiiruseks oli fikseeritud 40 mm/s ning tera kõrgus oli 0,4 mm.

3.1.2 Elektroodide valmistamine

Kuna antud katse eesmärgiks oli näha XRD meetodi abil terve anoodi paksuse ulatuses toimuvaid kristallfaasi muutusi, oli tarvilik anoodi paksuse optimeerimine. Selleks kanti erinevate isopropanooli (Merck) lahjendustega Ni-GDC pasta (FCM) siledale Al₂O₃ alusele ning vaadati, kas XRD difraktogrammidel on Al₂O₃-i maksimumid või mitte. Al₂O₃-st tingitud maksimumide olemasolu kinnitas asjaolu, et XRD-ga oli võimalik kogu anoodi sügavuti karakteriseerimine. Valiti minimaalne pasta lahjendus, millega difraktogrammilt oli veel Al₂O₃ maksimume näha. Sellest valmistati 8 mm diameetriga elektrood ScCeSZ elektrolüüdi pinnale (lisa 1).

La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ} pastast, mis oli valmistatud artiklist [35] pärit meetodil, valmistati 6 mm diameetriga katood. Pt|õhk võrdluselektrood paigutati 1 mm vahega kaare-kujuliselt katoodi kõrvale (lisa 2).

3.2 *In operando* EK-XRD mõõteraku valmistamine

In operando EK-XRD raku disainimise eesmärgiks oli *in operando* kütuseelemendi elektrookeemiliste omaduste ning kristallstruktuuris toimuvate muutuste samaaegne jälgimine. Sellest tulenevalt oli vaja disainida kõrgtemperatuurne mõõtepea kus oleks elektrilised ühendused kolme elektroodi jaoks ja eraldatud anoodi- ja katoodiruum. Kõrgtemperatuurse mõõteraku madaltemperatuurses osas paiknevad detailid valmistati roostevabast terasest. Kõrgtemperatuurne osa, milles oli kütuseelemendi ning metalli kokkupuutepind, valmistati sobiva termilise paisumiskoeffitsiendiga eriterasest. Uuritav TOKE membraan kinnitati gaasitihedalt metallkorpusele klaasiga (Schott) (lisa 2). Gaasitihedad elektrilised ühendused viidi mõõterakku kõrgtemperatuursete MgO isolatsiooniga koaksiaalkaablite abil.

3.3 Gaasisegude valmistamine

Antud töös kasutati anoodiruumis kahte erinevat gaasisegu (1% H₂ ja 99% - gaasisegu 1; 5% H₂ ja 99% Ar – gaasisegu 2), mis valmistati kohapeal gaasivoolukontrollerite abil (Bronkhorst). Summaarne voolukiirus oli 60 ml/min. See valiti minimaalse vesiniku voolukiiruse järgi (0,6 ml/min). Katoodiruumi gaasiseguna kasutati atmosfääriõhku.

3.4 *In operando* elektrokeemiline ja XRD karakteriseerimine.

Röntgendifraktsioonanalüüs teostati Bruker-ax D8 Advance aparaadil, millel oli vasest $K\alpha$ kiirgusallikas (40 kV, 40 mA), Goebel'i peegel, SOLLERI pilud ja LynxEye 1D detektor. Kõrgtemperatuurne pea oli modifitseeritud Anton Paar HTK 1200N. Proovi kuumutati 650 °C-ni õhu käes, millele järgnes NiO redutseerimine gaasisegus 1. Redutseerimise ja tagasioksideerumise käigus võeti 30-sekundilisi difraktogramme (42-45°), et näha Ni ja NiO maksimumides toimuvaid muutuseid. Polarisatsiooni mõju uurimise ajal võeti 8-minutilisi (42-48°) difraktogramme, et näha muutusi ka GDC-s. Võreparameetrite määramiseks oli tarvilik saada rohkem kui üks kristallifaasi maksimum, seega vajati pikemat difraktogrammi. Seetõttu mõõdeti ka 30-minutilisi difraktogramme (27-54°).

Elektrilised ühendused kinnitati platinatraadidega elektroodidele. Pt traadid olid isoleeritud, kas MgO pulbriga või Al_2O_3 toruga, elektrilisest kontaktist röntgendifraktomeetriga. Elektrokeemilise impedantspektroskoopia mõõtmised teostati Gamry-ga (IFC 1000) sagedusvahemikus 0,2 – 100000 Hz samadel tingimustel, mis XRD mõõtmised.

3.5 SEM analüüs

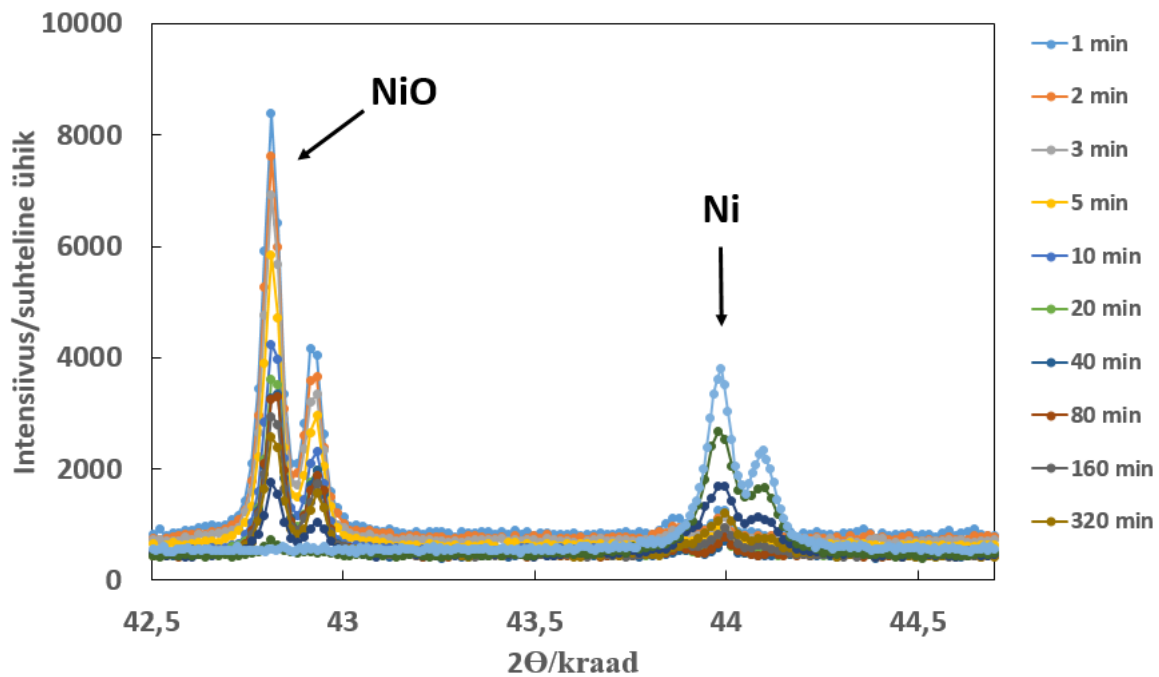
NiO redutseerumise/Ni oksüdeerumise tsüklite mõju põhjalikumaks hindamiseks on vaja näha mikrostruktuuri erinevust 1 kord redutseeritud ning *in operando* katses käinud anoodi vahel. Selleks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (Zeiss EVO MA15 SEM).

4 Tulemused ja arutelu

4.1 NiO redutseerimine

Katset alustati rakku aeglaselt (2 °C/min) õhu käes 650 °C-ni kuumutades, millele järgnes madala vesiniku kontsentratsiooniga gaasisegu keskkonnas (1% H_2 ning 99% Ar) NiO Ni-ks redutseerimine. Esimese ~ 10 minutiga toimub anoodiruumis gaasikeskkonna vahetus, mida monitoorides võib röntgendifraktogrammidel näha üldist (nii fooni kui maksimumide) röntgenkiirte intensiivsuse vähenemist. Kuna kõrgema aatomnumbriga elemendid neelavad röntgenit rohkem ning kuna gaasikeskkond vahetus suures osas N_2 -lt Ar-le, siis nii uuritavale objektile kui uuritavalt objektilt detektorisse jõudva röntgenkiirguse intensiivsus väheneski. NiO-le kuuluv maksimum oli isegi pärast 10,5h difraktogrammis. Aeglane redutseerumine on ilmselt osaliselt tingitud sellest, et NiO hakkab redutseeruma osakese pinnalt ning redutseerunud Ni blokeerib teatud määral vesiniku edasist ligipääsu NiO-le. Sellest tulenevalt

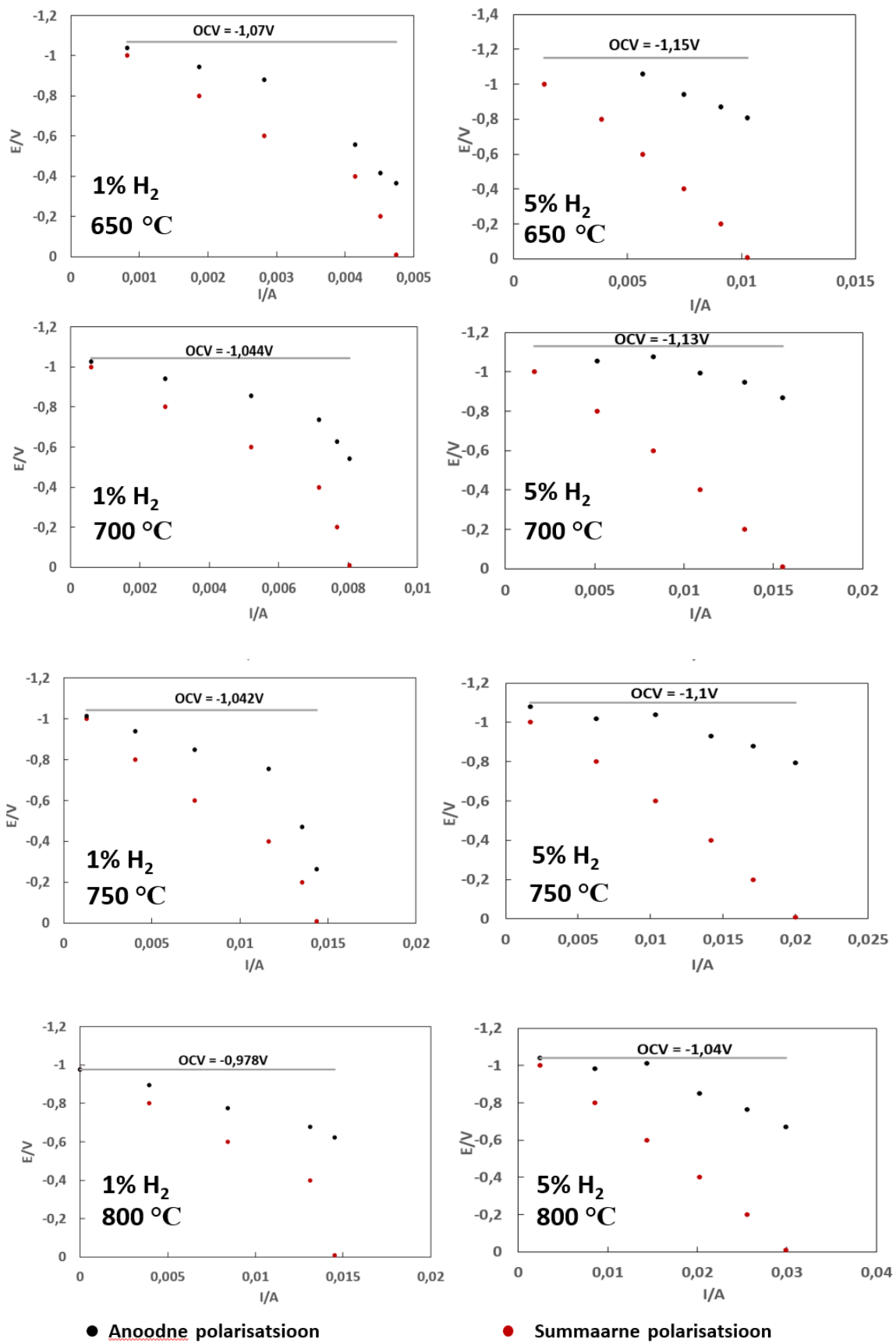
tõsteti vesiniku osakaalu gaasisegus 5%-ni, ja poole tunni pärast polnud difraktogrammil enam näha NiO maksimumi.



Joonis 10. NiO redutseerumise Ni-ks 650 °C juures 1% H₂ 99% Ar keskkonnas.

4.2 Anoodne polarisatsioon

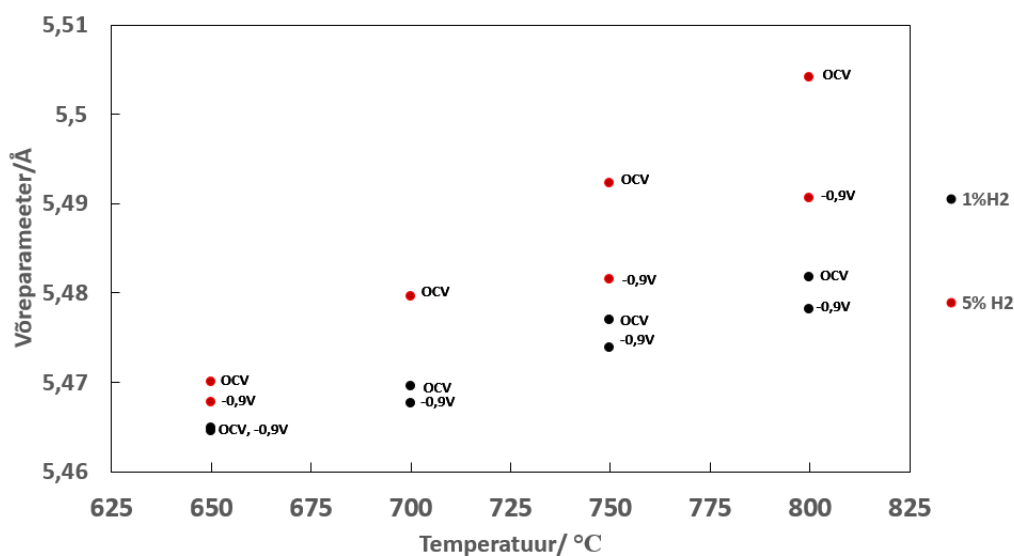
Teostati 3-elektroodset ja 2-elektroodset mõõtmised kahes erinevas gaasikeskkonnas: segu 1 koosnes 1% H₂ -st ja 99% Ar-st ning segu 2 koosnes 5% H₂ -st ja 95% Ar-st. Anoodse ülepinge osakaalu leidmiseks summaarsest polarisatsioonist arvutati 3-elektroodsest mõõtmisest anoodne ülepinge, rakendades valemit 7 ning võrreldi seda 2 elektroodsest mõõtmisest leitud summaarse polarisatsiooniga. Võrreldes erinevatele temperatuuridele vastavaid polarisatsioonikõveraid gaasisegudes 1 ning 2, on näha, et 1% H₂ sisaldusega gaasisegu korral ja suurtel voolutihedustel on anoodse polarisatsiooni osakaal kogu polarisatsioonist suurem kui 5% H₂ sisaldusega gaasisegu korral. Sellel nähtusel võib olla kaks põhjust. Esiteks, kontsentratsioonipolarisatsioon avaldub suurte voolude juures ning madalama vesinikusisaldusega keskkonnas peakski kontsentratsiooni- polarisatsioon suurem olema. Teiseks, suurema vesinikusisaldusega keskkonnas redutseerub GDC ulatuslikumalt, mis tähendab omakorda suuremat elektronjuhtivust ehk väiksemat takistust ning ilmselt ka GDC elektronjuhtivusest tingitud laiemat aktiivset kolme faasi kokkupuutepinda.



Joonis 11. Anoodse polarisatsiooni osakaalu võrdlus erinevatel temperatuuridel ning vesiniku kontsentratsioonidel (1% H₂ ja 99% Ar ; 5% H₂ ja 95%Ar).

4.3 Polariseerimise mõju GDC struktuurile

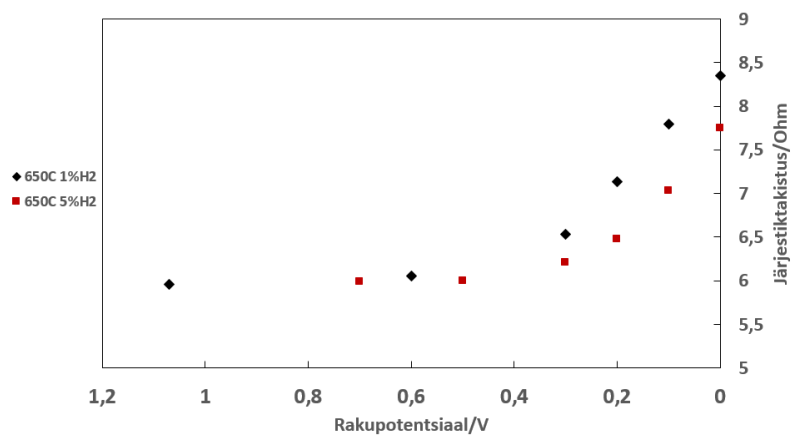
Ühikraku polariseerimisel on märkimisväärne mõju GDC võreparameetritele. Redutseerivas keskkonnas on GDC redutseerunud, kuid elektroodi polariseerides tekib kütuseelemendis oksüdatsioonide voog katoodilt anoodile, oksüdeerides Ni-GDC anoodis olevat tseeriumit ja muutes GDC võreparameetrit. Kuna kõrgema vesiniku kontsentratsiooniga keskkonnas on GDC suuremal määral redutseerunud, siis kütuseelemendi töötingimustes, kus on suuremad vesiniku kontsentratsioonid võrreldes käesoleva katsega, võiks elektroodi polariseerimise mõju võreparameetritele olla isegi ulatuslikum. Seda kinnitavad ka mõõtmistulemused, mille järgi on kõige suuremat võreparameetri muutust näha kõrgema vesiniku kontsentratsiooni korral (5% H₂ ning 95% Ar) (Joonis 12). Polariseerimisest tingitud võreparameetri muutus on võrreldav võreparameetri muutusega mida tingib 50 – 100 kraadine temperatuurimuutus. nagu teada on kiired termilised muutused keraamilistele materjalidele kahjulikud ja põhjustavad mikrodefekte. Seetõttu ilmneb käesolevatest tulemustest, et tegelikult peaks GDC-d sisaldavate elektroodide korral polariseerimise muutma sujuvalt.



Joonis 12. Polariseerimise mõju GDC võreparameetritele mõõdetuna 3-elektroodses mõõtesüsteemis kahes erinevas gaasikeskkonnas (1% H₂, 99% Ar ning 5% H₂ ja 95% Ar)

Samasugust redutseerumise – oksüdeerumise tendentsi kinnitavad ka Nyquisti kõveratelt määratud erinevatel rakupotentsiaalidel mõõdetud järjestiktakistuste väärtused. Mida rohkem oksüdatsioon läbi GDC elektroodi liigub, seda suuremaks läheb elektroodi takistus. Põhjuseks võiks olla GDC elektronjuhtivad omadused redutseeritud vormis, mistõttu on järjestiktakistuse väärtused redutseerunud vormis väiksemad ning hakkavad kasvama töötingimustes kui oksüdatsioonide voog põhjustab GDC osalist tagasioksüdeerumist. Seega,

elektrokeemilised mõõtmised toetavad XRD mõõtmistest saadud informatsiooni interpretatsiooni.

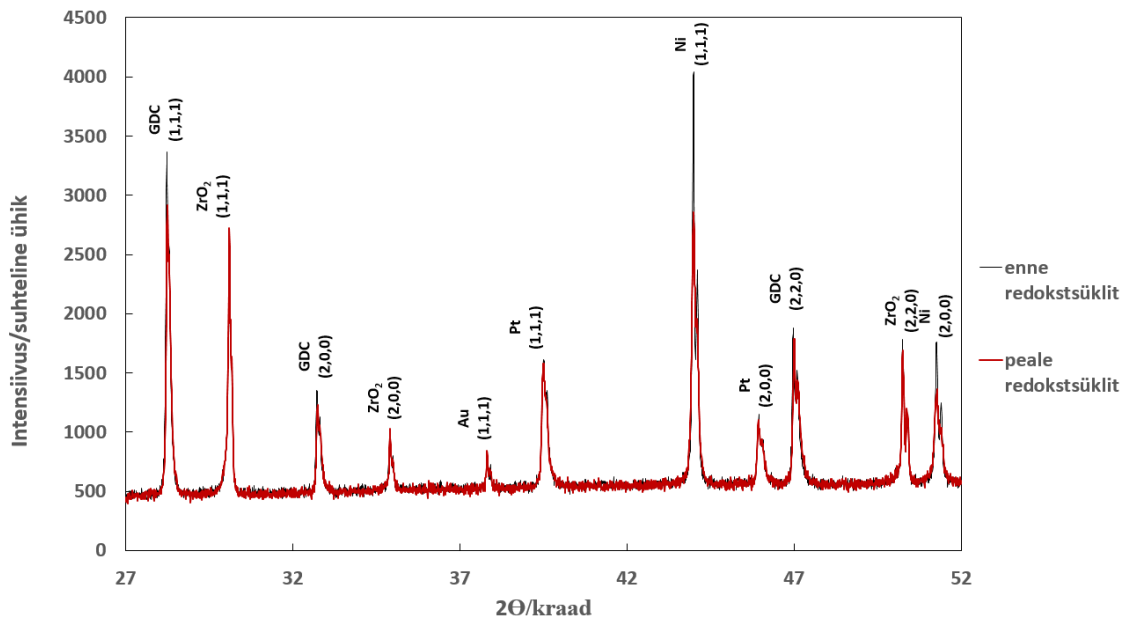


Joonis 13. Järjestiktakistuse sõltuvus rakupotentsiaalist 650 °C juures 1% H₂ 95% Ar ning 5% H₂ 95% Ar keskkonnas.

4.4 Redokstsükli mõju Ni-GDC anoodi omadustele

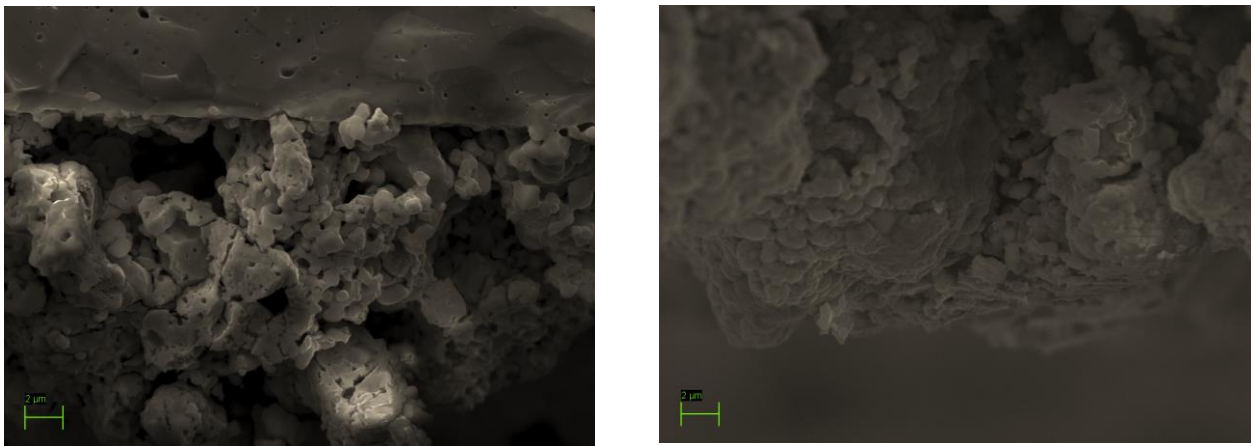
Ni redutseerumis- ja NiO oksüdeerumistsüklike mõju uurimiseks TOKE kristallstruktuuri muutustele ning kütuseelemendi elektrokeemilistele karakteristikutele teostati Ni oksüdeerumine NiO-ks anoodiruumi oksüdeerivat gaasisegu juhtides (5% õhk, 95% Ar). Sellele järgnevalt redutseeriti NiO uuesti Ni-ks redutseeriva gaasiseguga (1% H₂ 95% Ar). Redokstsüklike eelnevalt ning järgnevalt võetud röntgendifraktogrammide võrdlemisel on märgata Ni maksimumide intensiivsuse erinevust.

See on tingitud Ni kristalliidi suuruse muutusest – kristalliitide suuruse vähenemisel väheneb ka difraktogrammide tekkiva kiirgusmaksimumi intensiivsus.



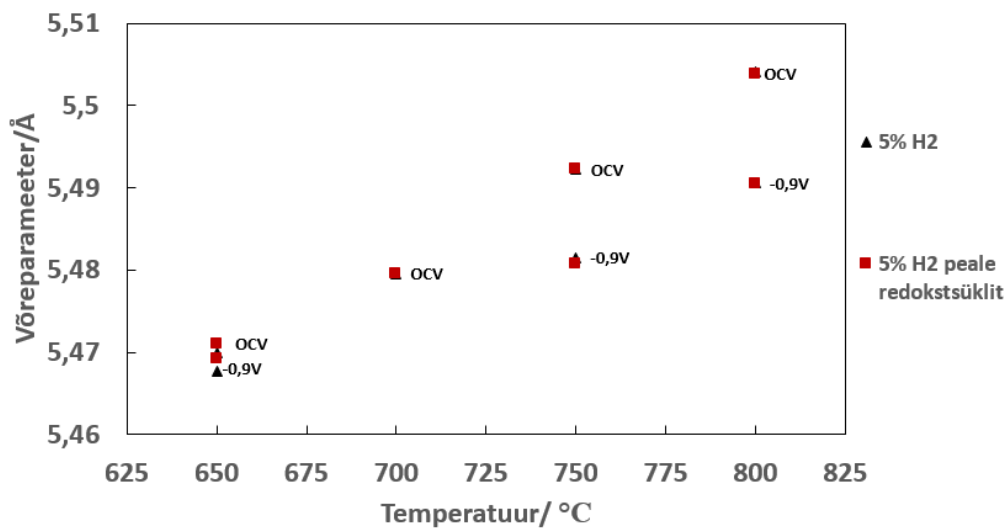
Joonis 14. Difraktogramm mõõdetud enne ja pärast redokstsükli 5% H₂ 95% Ar keskkonnas.

Kristalliidi suurus muutus redoktsükli järgselt 250 nm-lt 126,9 nm-lesest, sest redoktsükkel põhjustab suurte osakeste disperseerumise peenikeseks, mis tõidab poorid ja samuti peenikeste kristallitide tekke. Pooride täiumist kinnitavad ka SEM pildid ning kirjandus[34].



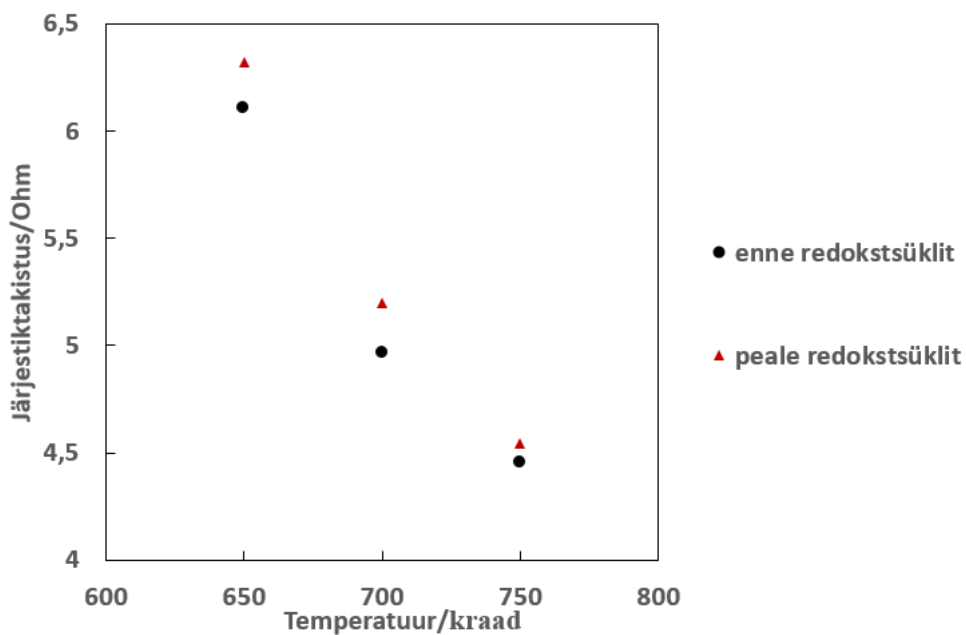
Joonis 15. Vasakul on Ni-GDC struktuur enne redoktsükli, millelt on näha suuri Ni-i aglomeraate. Ni-GDC struktuur peale redoktsükli on paremal, millelt on näha pooride täitumist Ni-ga.

GDC-s redoktsüklikest tingitud võreparameetrite muutust ei esine, kuid sõltuvus polarisatsioonist on sarnane enne redoktsükli oleva sõltuvusega.



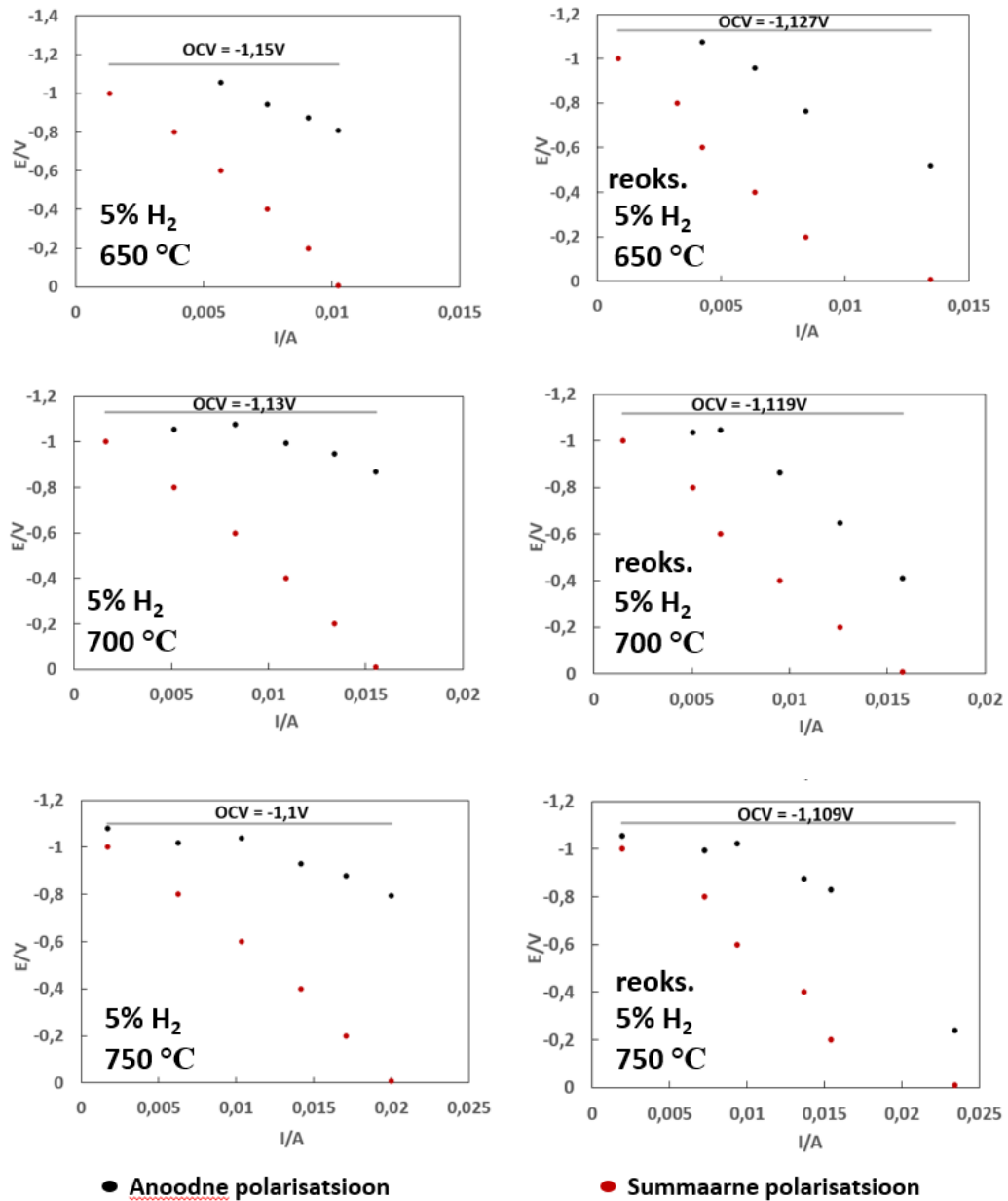
Joonis 16. GDC võreparameetrite võrdlus enne ja pärast redokstsükli (5% H₂, 95% Ar keskkonnas).

Nyquisti sõltuvusi enne ja pärast redokstsükli võrreldes on näha, et elemendi järjestiktakistus on redokstsükli tõttu kasvanud.



Joonis 17. Nyquisti sõltuvusest enne ja pärast redokstsükli 650 °C juures 1% H₂ 95% Ar gaasikeskkonnas määratud järjestiktakistuste võrdlus.

Samuti on kasvanud anoodse polarisatsiooni osakaal summaarsest polarisatsioonist, millest järeldub, et muutused on aset leidnud just anoodil (nagu eeldatud) ja on tingitud redokstsükli käigus tekkinud mikrostruktuuri muutumisest.



Joonis 18. Erinevatel temperatuuridel 5% H_2 95%Ar gaasikeskkonnas mõõdetud polarisatsioonikõver enne ning peale redokstsükli.

5. Kokkuvõte

Antud magistritöö eesmärgiks oli elektrokeemiliste ja kristallograafiliste omaduste samaaegseks monitoorimiseks (*in operando* EK-XRD) mõeldud meetodi väljatöötamine ja rakendamine. Meetodiga uuriti Ni-GDC|ScCeSZ/GDC|LSCtäiselemendil nii NiO \rightleftharpoons Ni redutseerumis- ja oksüdatsioonitsüklitel tekkivaid muutusi kui ka polarisatsiooni mõju GDC struktuurile.

Töö tulemuseks oli töötav kolme elektroodi sisseviiguga kahe eraldatud elektroodi kambriga röntgendifraktsioonanalüüsi kõrgtemperatuurse mõõteraku modifikatsioon. Väljatöötatud meetodiga uuritud tahkeoksiidse kütuseelemendi Ni-GDC anoodi uuringust saadi detailset informatsiooni mida kahe eraldiseisva meetodiga analüüsides teada ei saaks. Näiteks määrati GDC võreparameetrite muutus ühikraku potentsiaali funktsioonina. Samuti leiti, et polariseerimisega kaasas käiva GDC võreparameetri muutus vastab kuni 100 °C temperatuurimuutusele. Sellest tingitult, et vältida mehhaaniliste pingete teket anoodis, peaks GDC-d polariseerima sujuvalt mitte rakendama järsult suurt polarisatsiooni (tekitama suuri O²⁻ voolusid).

Leiti, et redokstsükkel mõjutab eelkõige Ni kristalliitide suurust, mis muutusid redokstsükli vältel ligikaudu kaks korda väiksemaks. Sellest struktuurset häirest tingituna tõusis ka anoodse polarisatsiooni osakaal summaarses polarisatsioonis ning samuti suurenes järjestiktakistus. GDC võreparameetris aga redokstsüklist tulenevalt suuri muutusi ei esinenud.

6. Tänuavaldused

Autor soovib tänada oma juhendajat Gunnar Nurka ning Tartu Ülikooli geoloogia osakonna vaneminseneri Jaan Aruvälja ning professorit Kalle Kirsimäed. Viimaks tänan kõiki teisi, kes panustasid antud töö valmimisse!

7. Summary

The aim of this study was to develop a method for simultaneous monitoring of crystallographic and electrochemical properties (in operando EC-XRD) and implementing it. The chosen test subject to be analyzed with the developed method was a Ni GDC|ScCeSZ/GDC|LSC cell. The aim was to visualize the effect of both polarization and $\text{NiO} \rightleftharpoons \text{Ni}$ reduction/oxidation cycles on the electrochemical behavior and crystallographic structure of the whole cell as well as the impact of polarization on the GDC structure.

The main result of the current work was the high temperature in operando EC-XRD cell, for three-electrode electrochemical and XRD analysis of solid oxide fuel cell anodes (separated anode- and cathode chamber and connections for 3 electrodes). There are many aspects that cannot be analysed with two separate methods (XRD and EIS) that can be analysed with the developed method. It was found that the change in GDC lattice parameter accompanying cell polarization was equivalent to up to a 100 °C change in temperature, which means that GDC should not be polarized instantly, as it causes too rapid lattice parameter changes.

It was also found that redox cycles mostly affected the size of Ni crystallites, which decreased roughly two times. The changes in the anode microstructure increased the proportion of anodic polarization in the total polarization. GDC lattice constant did not change during redox cycles.

Kasutatud kirjandus

- [1] WEC, “World Energy Resources,” *World Energy Council Rep.*, p. 468, 2013.
- [2] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa, “Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 11, pp. 4355–69, Nov. 2010.
- [3] D. Waldbillig, A. Wood, and D. G. Ivey, “Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes,” *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 9–10, pp. 847–859, 2005.
- [4] A. Faes, A. Hessler-Wyser, A. Zryd, and J. Van Herle, “A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode,” *Membranes (Basel)*, vol. 2, no. 3, pp. 585–664, 2012.
- [5] S. Wolf, N. A. Canas, and K. A. Friedrich, “In situ X-ray diffraction and stress analysis of solid oxide fuel cells,” *Fuel Cells*, vol. 13, no. 3, pp. 404–409, 2013.
- [6] Department of Energy, “Hydrogen Fuel Cells Fact Sheet,” 2006.
- [7] A. B. Stambouli and E. Traversa, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, no. 5, pp. 433–455, 2002.
- [8] Protonex, “Solid Oxide Fuel Cell Technology.” Available: <http://www.protonex.com/technology/solid-oxide-fuel-cell/>.
- [9] K. K. Subhash C. Singhal, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications*. Elsevier B.V., 2003.
- [10] E. Koch and W. C, “Der Mechanismus der Ionenleitung in festen Salzen auf Grund von Fehlordnungsvorstellungen,” *Z. Phys. Chem.*, 1937.
- [11] F. A. Kröger and H. J. Vink, “Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids,” *Solid State Phys.*, vol. 3, pp. 307–435, 1956.
- [12] Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, and N. Imanishi, “Electrical Conductivity of ZrO₂ - Sc₂O₃ Doped with HfO₂, CeO₂, and Ga₂O₃,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 5, 2001.

- [13] C. S. Tedmon, H. S. Spacil, and S. P. Mitoff, "Cathode Materials and Performance in High-Temperature Zirconia Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, no. 9, pp. 1170–1175, 1969.
- [14] S. K. Lau and S. Singhal, "Potential electrode/electrolyte interactions in solid oxide fuel cells," *Corrosion*, vol. 20, no. 20, 1989.
- [15] B. C. H. Steele and Y.-M. Bae, "Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes: II. Role of oxygen exchange and diffusion," *Solid State Ionics*, vol. 106, no. 3–4, pp. 255–261, 1998.
- [16] X. Meng, N. Yang, X. Gong, Y. Yin, Z.-F. Ma, X. Tan, Z. Shao, and S. Liu, "Novel cathode-supported hollow fibers for light weight micro-tubular solid oxide fuel cells with an active cathode functional layer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 1017–1022, 2015.
- [17] J. M. Porras-Vazquez, J. F. Marco, F. J. Berry, and P. R. Slater, "Synthesis and characterization of novel Ge doped $\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_3$ - SOFC cathode materials," *Mater. Res. Bull.*, vol. 67, pp. 63–69, 2015.
- [18] W. Zhou, Z. Shao, R. Ran, and R. Cai, "Novel $\text{SrSc}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ - as a cathode material for low temperature solid-oxide fuel cell," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 10, pp. 1647–1651, 2008.
- [19] M. B. Suresh, T.-H. Yeh, and C.-C. Chou, "Zn Doped LSCF as a Novel Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cell," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 121, no. March 2015, pp. 113–119, 2010.
- [20] K. Bin Yoo and G. M. Choi, "Performance of La-doped strontium titanate (LST) anode on LaGaO_3 -based SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 11–13, pp. 867–871, 2009.
- [21] E. Lay, G. Gauthier, S. Rosini, C. Savaniu, and J. T. S. Irvine, "Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 27–32, pp. 1562–1566, 2008.
- [22] A. Faes, A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C. G. Vayenas, and J. Vanherle, "Nickel-zirconia anode degradation and triple phase boundary quantification from microstructural analysis," *Fuel Cells*, vol. 9, no. 6, pp. 841–851, 2009.

- [23] E. P. Murray, T. Tsai, and S. a. Barnett, "A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode," *Nature*, vol. 400, no. 6745, pp. 649–651, 1999.
- [24] S. Zha, Z. Cheng, and M. Liu, "Sulfur Poisoning and Regeneration of Ni-Based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, p. B201, 2007.
- [25] D. Sarantaridis and A. Atkinson, "Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: A review," *Fuel Cells*, vol. 7, no. 3, pp. 246–258, 2007.
- [26] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and applications*. 2001.
- [27] G. J. Offer, P. Shearing, J. I. Golbert, D. J. L. Brett, A. Atkinson, and N. P. Brandon, "Using electrochemical impedance spectroscopy to compensate for errors when measuring polarisation curves during three-electrode measurements of solid oxide fuel cell electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 26, pp. 7614–7621, 2008.
- [28] M. Cassidy, G. Lindsay, and K. Kendall, "The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes," *J. Power Sources*, no. 61, pp. 189–192, 1996.
- [29] T. A. Utigard, M. Wu, G. Plascencia, and T. Marin, "Reduction kinetics of Goro nickel oxide using hydrogen," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 7, pp. 2061–2062, 2005.
- [30] J. T. Richardson, R. Scates, and M. V. Twigg, "X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 246, no. 1, pp. 137–150, 2003.
- [31] A. Müller, "Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)," Karlsruhe institute of technology, 2004.
- [32] D. Fouquet, a. C. Müller, a. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Kinetics of oxidation and reduction of Ni/YSZ cermets," *Ionics (Kiel)*, vol. 9, pp. 103–108, 2003.
- [33] Q. Jeangros, A. Faes, J. B. Wagner, T. W. Hansen, U. Aschauer, J. Van herle, A. Hessler-Wyser, and R. E. Dunin-Borkowski, "In situ redox cycle of a nickel-YSZ fuel cell anode in an environmental transmission electron microscope," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 14, pp. 4578–4589, 2010.
- [34] Y. Zhang, B. Liu, B. Tu, Y. Dong, and M. Cheng, "Understanding of redox behavior of

- Ni-YSZ cermets,” *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 36–39, pp. 1580–1586, 2009.
- [35] I. Kivi, J. Aruväli, K. Kirsimäe, A. Heinsaar, G. Nurk and E. Lust, “ Changes in SOFC Cathode Crystallographic Structure Induced by Temperature, Potential and Oxygen Partial Pressure Studied Using in-Situ HT-XRD,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 68, pp. 671–679, 2015.
- [36] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, and J. M. Tarascon, “In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 19, pp. 3137–3149, 2002.
- [37] S. E. Dann, *Reactions and characterization of SOLIDS*. 2000.
- [38] L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*. Taylor & Francis, 2012.

LISAD

LISA 1 (paagutusprogrammid)

1) ScCeSZ membraani paagutusprogramm:

2 °C/min → 180 °C, millele järgnes 1h antud temperatuuril hoidmist,
1 °C/min → 500 °C,
2 °C/min → 800 °C, millele järgnes 2h antud temperatuuril hoidmist,
5 °C/min → 1400 °C, millele järgnes 5h antud temperatuuril hoidmist,
2 °C/min → 1100 °C, millele järgnes 1h antud temperatuuril hoidmist,
2 °C/min → 25 °C.

2) GDC vahekihi paagutusprogramm:

2 °C/min → 1300 °C, millele järgnes 2h antud temperatuuril hoidmist,
2 °C/min → 25 °C.

3) NiGDC paagutusprogramm:

2,5 °C/min → 180 °C, millele järgnes 0,5h antud temperatuuril hoidmist,
2,5 °C/min → 200 °C, millele järgnes 0,5h antud temperatuuril hoidmist,
2 °C/min → 900 °C, millele järgnes 1h antud temperatuuril hoidmist,
5 °C/min → 1300 °C, millele järgnes 3h antud temperatuuril hoidmist,
3 °C/min → 25 °C.

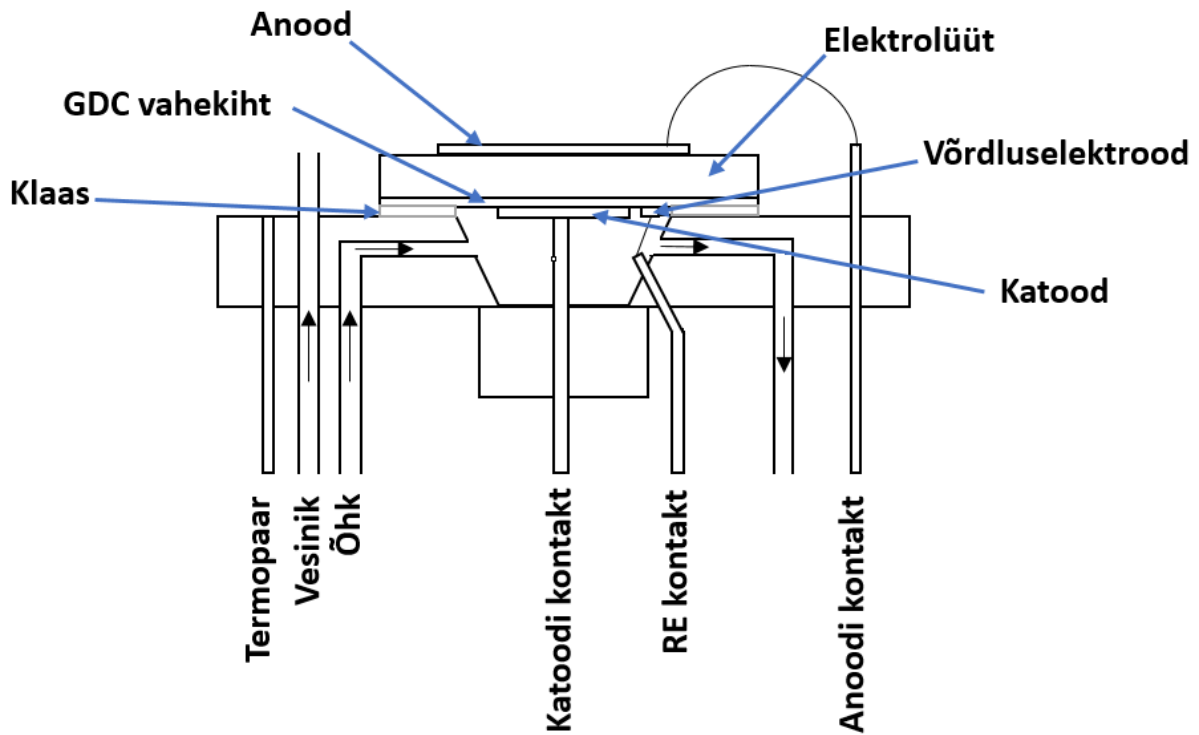
4) LSC paagutusprogramm:

1 °C/min → 80 °C, millele järgnes 1h antud temperatuuril hoidmist,
1 °C/min → 200 °C, millele järgnes 1h antud temperatuuril hoidmist,
2,5 °C/min → 900 °C, millele järgnes 1h antud temperatuuril hoidmist,
5 °C/min → 1100 °C, millele järgnes 3h antud temperatuuril hoidmist,
2 °C/min → 25 °C.

5) Võrdluselektroodi paagutusprogramm:

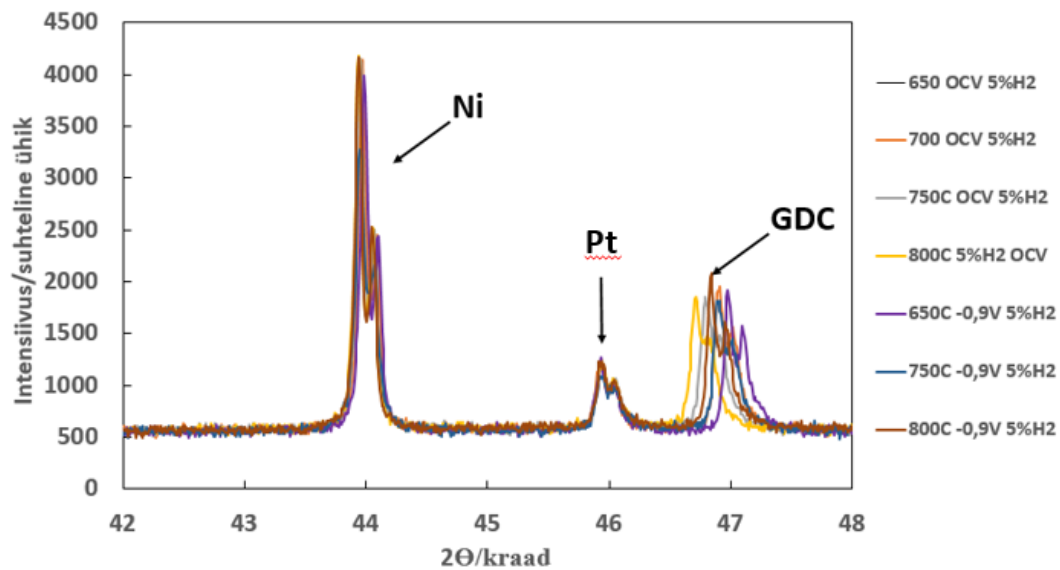
2 °C/min → 900 °C, millele järgnes 1h antud temperatuuril hoidmist,
2 °C/min → 25 °C.

LISA 2 (mõõterakk)

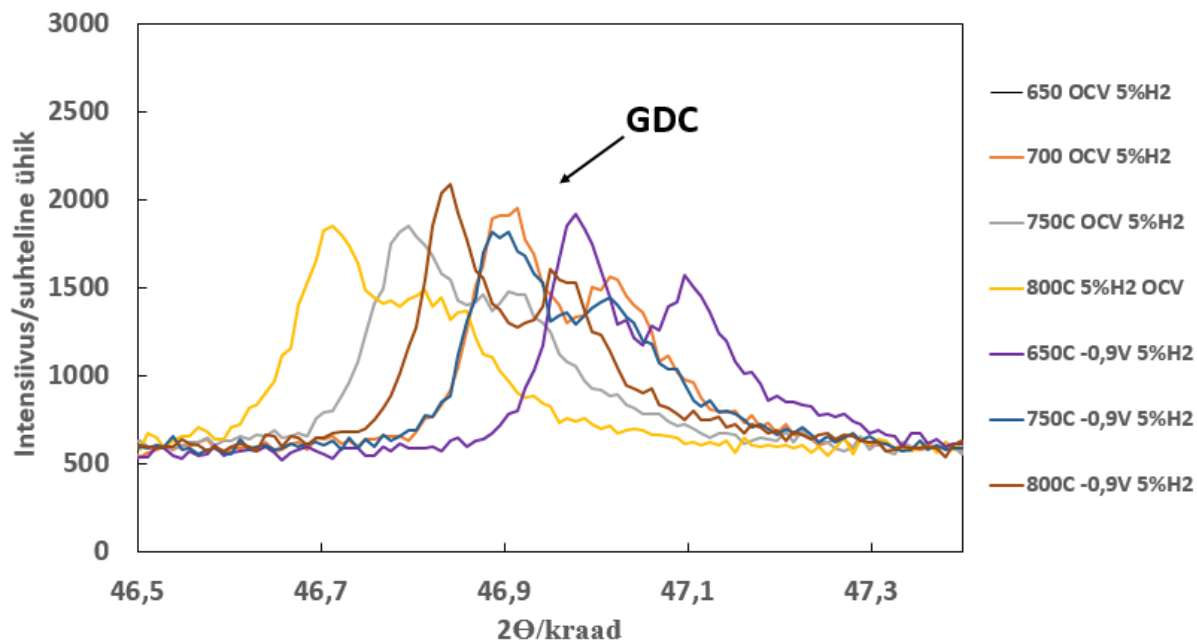


Joonis 19. *In operando* EK-XRD mõõteraku joonis.

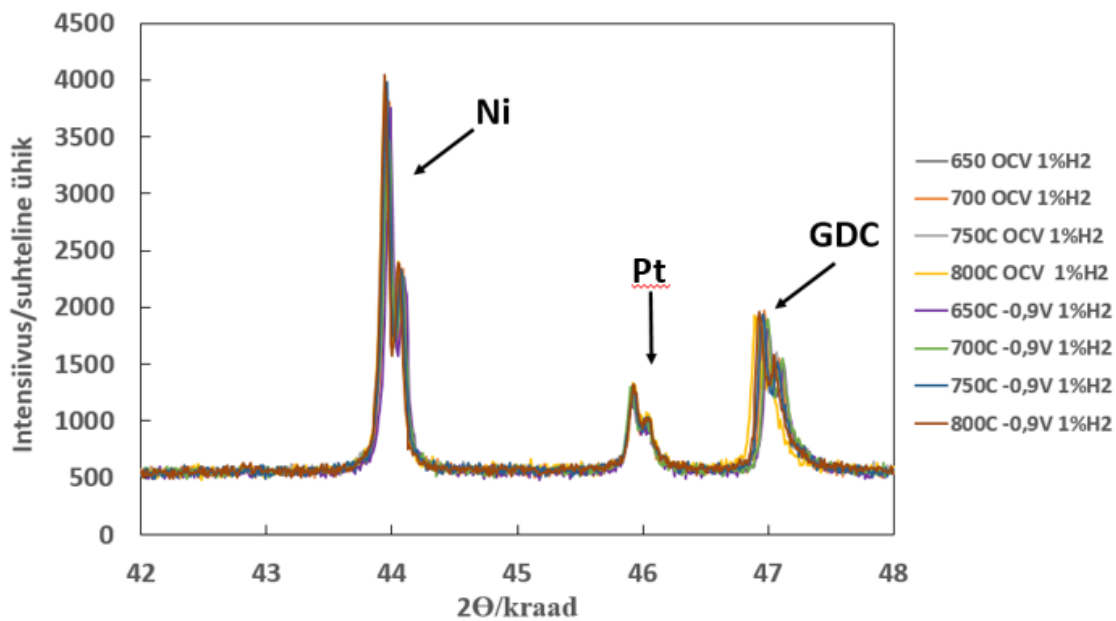
LISA 3 (Polarisatsiooni mõju XRD-le ja impedantsile)



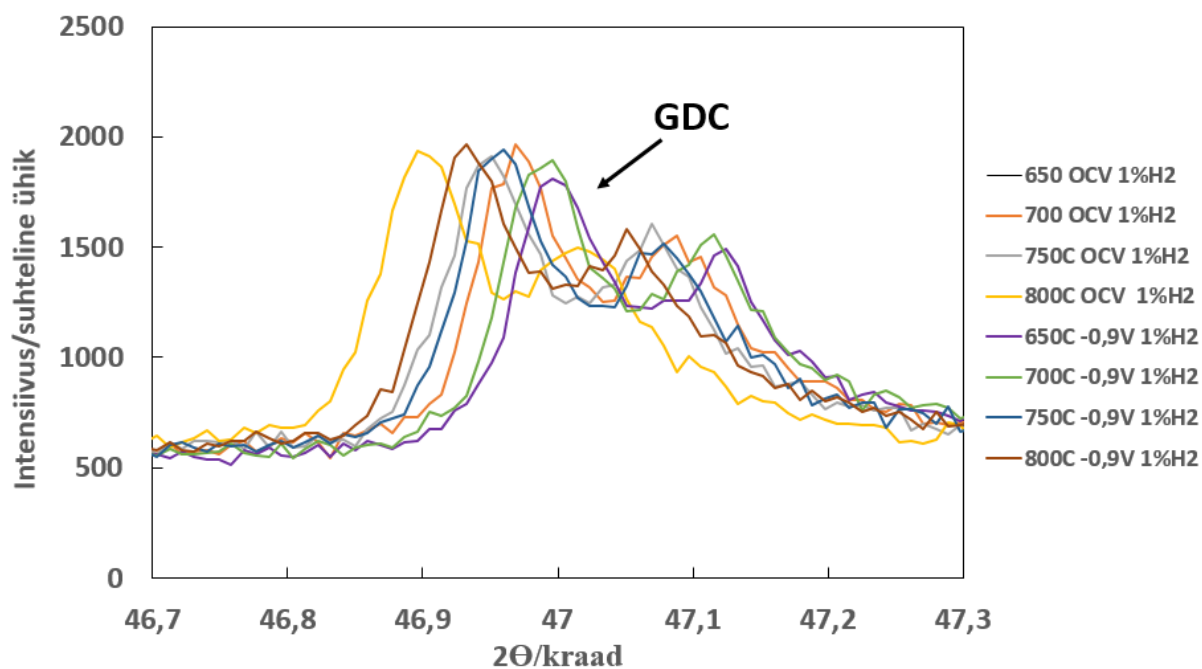
Joonis 20. 3- elektrodse polarisatsiooni mõju 5% H₂ 95% Ar keskkonnas.



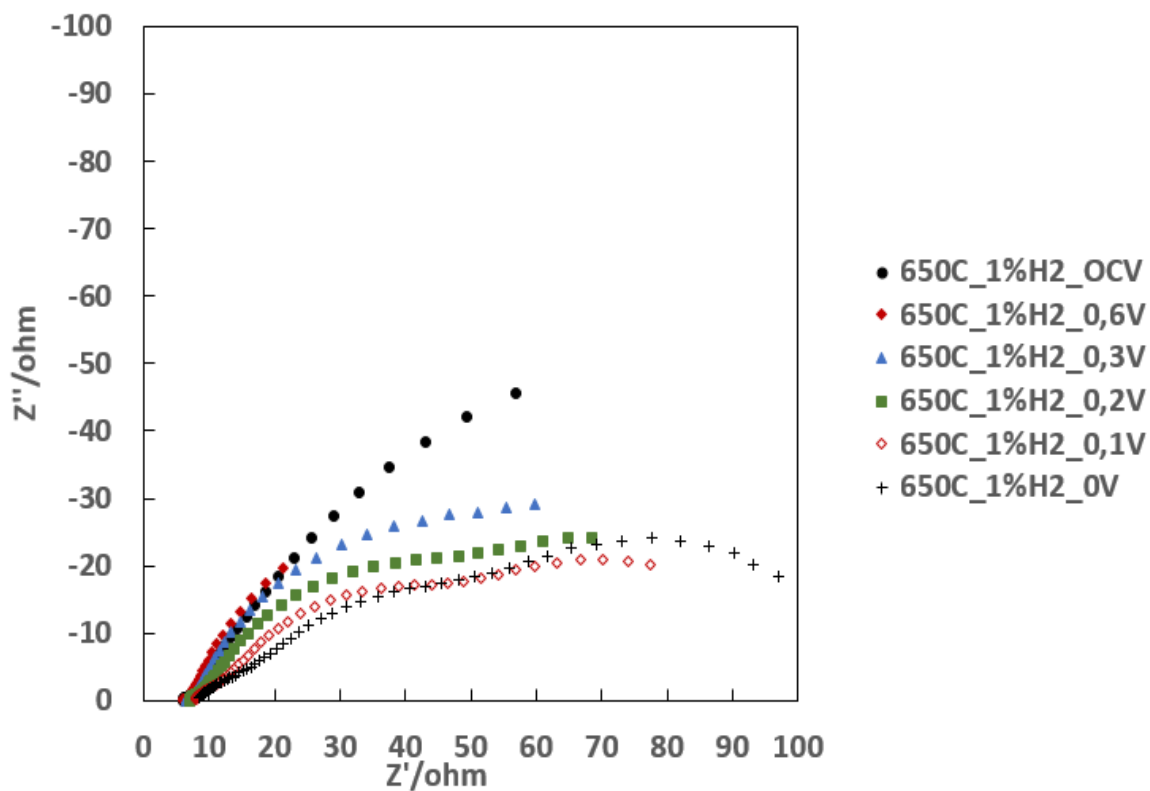
Joonis 21. 3-elektroodse polarisatsiooni mõju 5% H₂ 95% Ar keskkonnas GDC maksimumi juures.



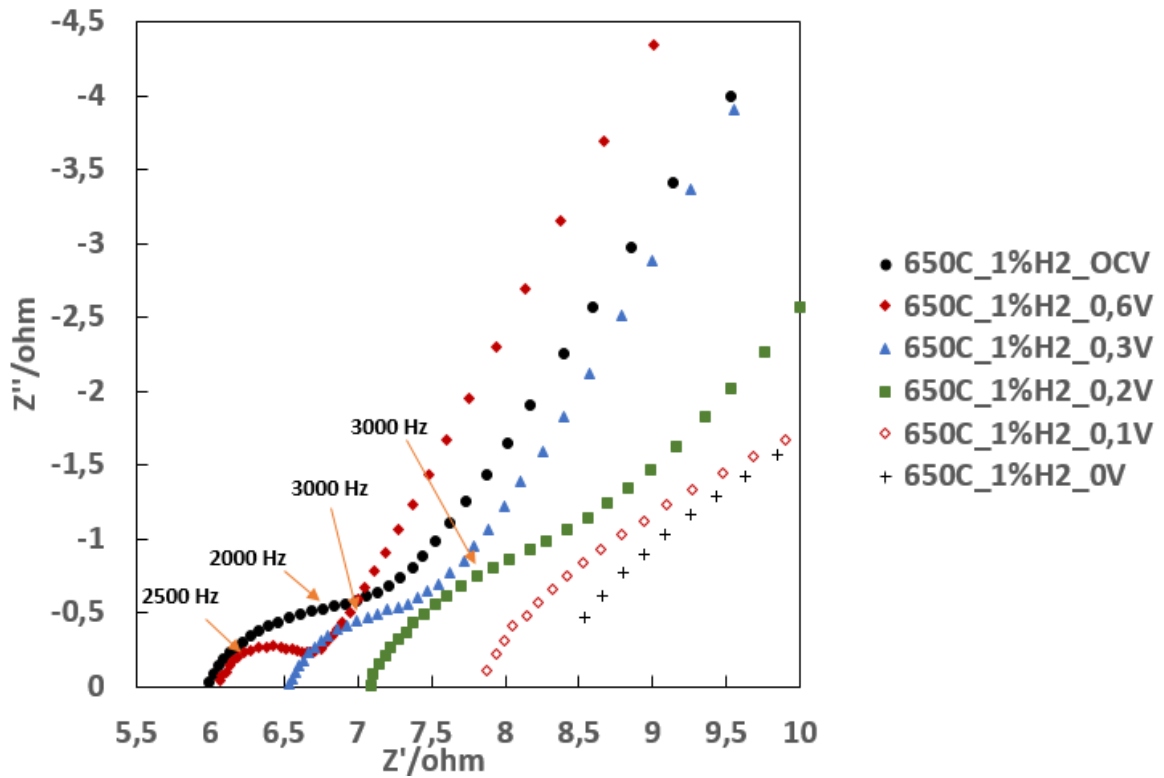
Joonis 22. 3-elektroodse polarisatsiooni mõju 1% H₂ 99% Ar keskkonnas



Joonis 23. 3- elektrodse polarisatsiooni mõju 1% H₂ 99% Ar keskkonnas GDC maksimumi juures.

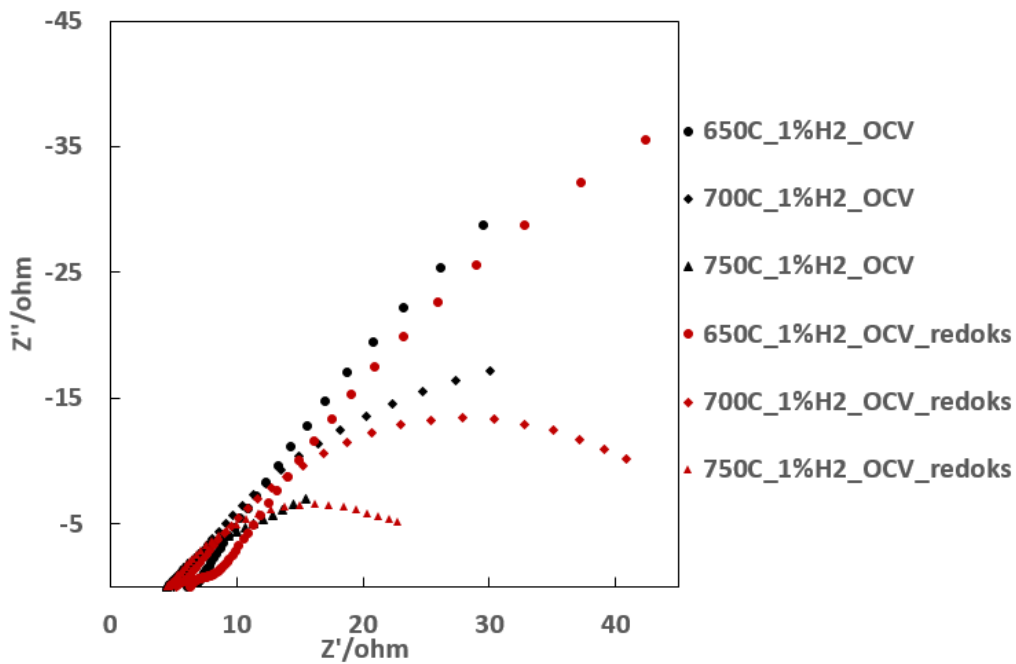


Joonis 24. Nyquisti kõverad erinevate rakupotentsiaalidel 1% H₂ 99% Ar keskkonnas.

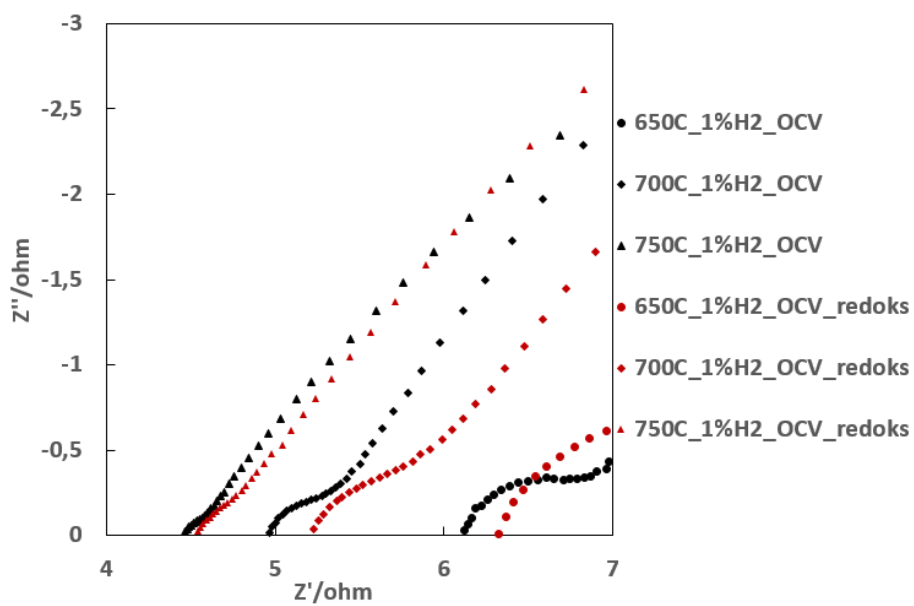


Joonis 25. Nyquisti kõverad erinevate rakupotentsiaalidel 1% H₂ 99% Ar keskkonnas kõrgsageduslikus osas.

LISA 4 (Redokstsükli mõju impedantsile)



Joonis 26. Nyquisti sõltuvused enne ja pärast redokstsüklit 5% H₂ 95% Ar keskkonnas eritemperatuuridel



Joonis 27. Nyquisti sõltuvused enne ja pärast redokstsükli 5% H₂ 95% Ar keskkonnas erinevatel temperatuuridel kõrgsageduslikus osas.

Infoleht

Kõrgtemperatuurse kütuseelemendi Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} anoodi kristallograafiline ning elektrokeemiline *in operando* karakteriseerimine

Kokkuvõte: Antud magistritöö eesmärgiks oli elektrokeemiliste ja kristallograafiliste omaduste samaaegseks monitoorimiseks (*in operando* EK-XRD) mõeldud meetodi väljatöötamine ja rakendamine. Meetodiga uuriti Ni-GDC|ScCeSZ/GDC|LSC täiselemendil nii NiO \rightleftharpoons Ni redutseerumis- ja oksüdatsioonitsüklitel tekkivaid muutusi kui ka polarisatsiooni mõju GDC struktuurile.

CERCS: T401 Elektrokeemia; T.150 Materiali teadus; T140 energeetika.

Märksõnad: Elektrokeemia, Energeetika, Tahkeoksiidsed kütuseelemendid, *in operando* EK-XRD

Crystallographic and electrochemical characterization of Ni-GDC anode with *in operando* EC-XRD method:

The aim of this study was to develop a method for simultaneous monitoring of crystallographic and electrochemical properties (*in operando* EC-XRD) and implementing it. The chosen test subject to be analyzed with the developed method was a Ni GDC|ScCeSZ/GDC|LSC cell. The aim was to visualize the effect of both polarization and NiO \rightleftharpoons Ni reduction/oxidation cycles on the electrochemical behavior and crystallographic structure of the whole cell as well as the impact of polarization on the GDC structure.

CERCS: T401 Electrochemistry; T.150 Materials science; T140 energetics.

Keywords: Electrochemistry, Energetics, Solid oxide fuel cells, *in operando* EC-XRD

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Ove Korjus**,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Kõrgtemperatuurse kütuseelemendi Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} anoodi kristallograafiline ning elektrokeemiline in operando karakteriseerimine

mille juhendaja on **Gunnar Nurk**,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **24.05.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **25.05.2016**

